

**Die präparative Darstellung und das
komplexchemische Verhalten
der Acetoacetamide**

DISSERTATION

**zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften**

der

**Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum**

von

**Günter Stöckelmann
aus Münster**

Bochum 1968

Die präparative Darstellung und das
komplexchemische Verhalten
der Acetoacetamide

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der
Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

von

Günter Stöckelmann
aus Münster

Bochum 1968



Dissertation eingereicht am 11. April 1968

Tag der mündlichen Prüfung: 7. Mai 1968

Referent: Professor Dr. H. Specker

Korreferent: Professor Dr. H. Musso

Gliederung

	<u>Seite</u>
1. <u>Einleitung und Aufgabenstellung</u>	3
2. <u>Allgemeiner Teil</u>	4
2.1 Literaturübersicht	4
2.2 Übersicht der untersuchten Acetoacetamide	6
2.3 Darstellung der Acetoacetamide	9
2.3.1 Kondensation	9
2.3.2 Reaktion mit Diketen	10
2.4 Nebenreaktion (Ringbildung)	11
2.5 Darstellung der Metallchelate	14
2.5.1 Wäßrige Verfahren	14
2.5.2 Nichtwäßrige Verfahren	15
2.6 Charakterisierung des Komplexverhaltens durch Stabilitätsmessung	15
2.6.1 Übersicht der Methoden	15
2.6.2 Theorie der angewandten Methode	16
2.6.2.1 Näherungsverfahren	19
2.6.2.2 Die Ermittlung der Bildungsfunktion aus potentiometrischen Messungen	22
3. <u>Spezieller Teil</u>	25
3.1 Beispiel der Auswertung potentiometrischer Messungen	25
3.2 Einfluß des Lösungsmittels auf den gemessenen K_D -Wert	28
3.3 Physikalischer Inhalt der Meßgröße K_D	39
3.4 Lage der Keto-Enol-Gleichgewichte	42
3.5 Einfluß des Dioxangehaltes auf die Stabilität der Kupferchelate	46
3.6 Einfluß der verschiedenen Substituenten	48
3.6.1 Aliphatische Substituenten am Amidstickstoff	48
3.6.2 Alicyclische Substituenten	51
3.6.2.1 Abhängigkeit der Stabilität von der Lage des Keto-Enol-Gleichgewichtes	52
3.6.2.2 Untersuchung des Substituenteneinflusses nach der Hammett- σ -Gleichung	56
3.6.2.3 Additivität der Effekte	64

	<u>Seite</u>
3.6.2.4 Beziehung der Stabilität zu anderen physikalischen Meßgrößen	65
3.6.2.5 Auswirkung sterischer Effekte auf die Stabilitätskonstanten	68
3.6.2.6 Auswirkung sterischer Effekte auf die NH-Valenzschwingungen im IR	72
3.6.3 Heterocyclische Substituenten	77
3.6.3.1 Koordinationsmöglichkeiten der Acetoacetamidopyridine	77
3.6.3.2 Mesomere Grenzformen	78
3.6.3.3 Zur Stabilitätsmessung der Cu-Komplexe der Acetoacet-2-amidopyridine	80
2.6.3.4 Berechnung der Stabilität der protonierten Cu-Komplexe	82
3.6.3.5 Einfluß von Substituenten am Pyridinring	85
3.6.3.6 Lage der NH-Valenzfrequenzen der Cu-Acetoacet-2-amidopyridine	88
3.7 Vergleich der Komplexstabilitäten bei alicyclischer und heterocyclischer Substitution	91
3.7.1 Arylamide und Pyridylamide	91
3.7.2 Die Kupferchelate der Acetoacet-2-amidopyrimidine und -thiazole	94
3.8 Strukturisomerie	97
4. Eigenschaften der Komplexe in fester Form	102
4.1 Chemisches und physikalisches Verhalten der Metallkomplexe	102
4.2 1:1-Komplex	103
4.3 Magnetische Messungen	105
5. <u>Experimenteller Teil</u>	107
5.1 Darstellung der Kupferkomplexe	107
5.2 Darstellung der Chelatbildner	127
5.3 Ausführung der Stabilitätsmessung	135
5.4 Molekulargewichtsbestimmungen	138
5.5 IR-Spektren	139
5.6 Tabellen	147
6. <u>Zusammenfassung</u>	150
7. <u>Literaturverzeichnis</u>	153

1. Einleitung und Aufgabenstellung

Die Acetoacetamide werden seit langem in großem Maßstab in der Industrie verwendet. Sie sind wichtige Kupplungskomponenten für die Synthese von gelben Farbstoffen und Pigmenten (1,2) und werden als Katalysatoren (zusätzliche Beschleuniger) zusammen mit Metallsalzen bei der Fabrikation von Polyester-Formmassen verwendet (3). Viele von ihnen besitzen pharmazeutisches Interesse oder werden als Insektizide angewendet (4,5).

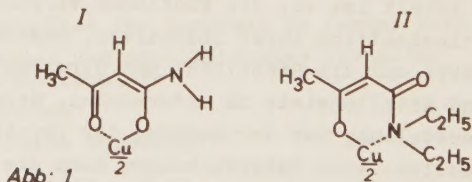
Als β -Dioxoverbindungen bilden sie mit verschiedenen Metallionen Chelate. Über diese Eigenschaft der Acetoacetamide ist nur eine geringe Anzahl von Arbeiten bekannt. Demgegenüber steht die große Anzahl der bekannten oder in einfacher Weise erhältlichen Acetoacetamide, deren komplexchemisches Verhalten neuerdings größeres Interesse findet.

Aufgabe dieser Arbeit ist es, die Einflüsse verschiedener Substituenten hinsichtlich ihrer induktiven, mesomeren und sterischen Effekte auf die Stabilität und Struktur der Wasserstoff- und Metallchelate zu untersuchen. Neben der präparativen Darstellung und der Messung der physikalischen Eigenschaften sollen diese Untersuchungen auch die Grundlagen zu selektiven oder spezifischen Chelaten für analytische Anwendungen bilden.

2. Allgemeiner Teil

2.1 Literaturübersicht

Obwohl L. Knorr (6) als erster im Jahre 1886 über den Kupferkomplex des Acetoacetanilids berichtete, wurde diese Verbindung erst von H. Chaplin und L. Hunter (7) 1939 in reinem Zustand hergestellt. Im Zusammenhang ihrer Studien über Assoziationseffekte des Amidprotons beschrieben sie ebenfalls die Darstellung von Cu-Acetoacet-o-, m- und p-toluidid aus alkoholisch wäßriger Lösung. Das unsubstituierte Cu-Acetoacetamid wurde schon von L. Claisen und K. Meyer (8) im Jahre 1902 kurz beschrieben. Sie erhielten es aus Tetramminkupfersulfat in Form von dünnen blaugrün gefärbten Schüppchen. Erst 1938 wiederholten P. Pfeifer und H. Glaser (9) den Versuch von L. Claisen und K. Meyer. Sie isolierten pyridinhaltige Substanzen, die jedoch nach kurzer Zeit das eingelagerte Pyridin wieder abspalteten, während sie zu Pulver zerfielen. Im Gegensatz zu der Auffassung von L. Claisen und K. Meyer, die für die Koordination des Metalls im Cu-Acetoacetamid Form I gefordert hatten,



schlug G. Utzinger (10) für das von ihm hergestellte Cu-Acetoacetdiäthylamid eine Koordination über den Amidstickstoff vor (Form II). Das Problem der Koordination wurde 1955 von R.L. Belford, A.E. Martell und M. Calvin (11) aufgrund ihrer spektroskopischen Untersuchungen für die

Form I entschieden. Dann folgte 1957 eine umfangreichere Arbeit über Komplexverbindungen der β -Ketosäureamid-Reihe von L. Wolf und K. Wetzel (12), in der nebst den oben schon erwähnten Cu-Komplexen der Acetoacet-toluidide das Cu-Acetoacetdiäthylamid, die Cu-Acetoacet-(o,m,p)-anisidide, das Cu-Acetoacet-p-chloranilid, -p-bromanilid und die Kupferkomplexe entsprechender Acetoacet-(o,m,p)nitranilide beschrieben wurden. Sie diskutierten den unterschiedlichen Substituenteneinfluß anhand der mitgeteilten Stabilitäten der Kupferchelate unter Annahme überwiegend vorherrschender elektrostatischer Bindungskräfte im Chelatring. Ihnen gelang interessanterweise die Isolierung zwei verschiedener Kupferkomplexe des Acetoacet-p-nitranilids, welches sie als cis- und trans-Form der planar gebauten Verbindung ansahen. Ohne die Verbindungen in fester Form erhalten zu haben, übermittelte H. Harris (13) in einer kurzen Veröffentlichung die Stabilitätskonstanten der Berylliumkomplexe einiger Derivate des Acetoacetamids (Phenyl-, 2-Methoxyphenyl-, 2-Tolyl-, 2-Chlorphenyl-, 2,5-Dichlorphenyl-, 2-Pyridyl-). Über Versuche, neben den Kupferkomplexen auch die Komplexe anderer Metalle mit Derivaten des Acetoacetamids zu isolieren, berichten nur wenige Autoren. So schreiben R.L. Dutta, A. Syamal und S. Ghosh (14) 1966, daß ihnen die Darstellung einiger Vanadylkomplexe des Typus VOR_2 (worin R ein Molekül Acetoacetanilid-, toluidid-, -anisidid oder o-Chloranilid bedeutet) gelungen sei. Etwa zur gleichen Zeit berichteten D.N. Sen und P. Umapathy (15) über die Isolierung des neutralen oktaedrisch gebauten Chrom-III-komplexes des Acetoacetanilids, der in einer dunkelgrünen cis- und in einer hellgrünen trans-Form vorkommt. In seiner jüngsten Arbeit veröffentlichte H. Harries (16) die Stabilitätskonstanten einiger Metallchelate des Acetoacet-2-amidopyridins (UO_2 , Be, Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn); er konnte jedoch über die Verbindungen selbst keine näheren Angaben machen.

2.2 Übersicht der untersuchten Acetoacetamide

In der allgemeinen Form (Abb. 2) kann ein Substituent an den mit H^{1-4} gekennzeichneten Stellen eingeführt werden. In dieser Arbeit wurde von einer Substitution am H^3 abgesehen. Die Protonen H^1 und H^2 wurden durch aliphatische und cycloaliphatische Reste ersetzt.

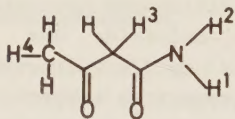


Abb: 2

Die somit erhaltenen Verbindungen wurden in der Gruppe I zusammengefaßt. Tabelle 1 gibt eine Übersicht der zur Gruppe I zugehörigen Substanzen.

Verb.Nr.	1	2	3	4	5	6
H^1	CH_3	C_2H_5	C_3H_7	C_4H_9		
H^2	CH_3	C_2H_5	C_3H_7	C_4H_9		

Tabelle 1

In der Gruppe II sind die Arylamide zusammengefaßt. Diese werden erhalten, indem man ein Proton des Amidstickstoffs durch verschiedene am Kern substituierte Phenylreste ersetzt.

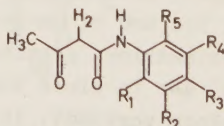


Abb: 3

Da von dieser Gruppe der Verbindungen in übersichtlicher Weise die induktiven und mesomeren Effekte der Substituenten in ihrer Wirkung auf die Chelatbildung beobachtet werden können, wurde eine große Anzahl der verschiedenen mög-

lichen substituierten Verbindungen untersucht. Tabelle 2 gibt eine Übersicht der ausgewählten Arylamide.

Verb. Nr.*	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅
7	H	H	H	H	H
8	CH ₃	H	H	H	H
9	H	CH ₃	H	H	H
10	H	H	CH ₃	H	H
11	Cl	H	H	H	H
12	H	Cl	H	H	H
13	H	H	Cl	H	H
14	CH ₃	H	H	Cl	H
15	CH ₃	Cl	H	H	H
16	H	CH ₃	H	CH ₃	H
17	CH ₃	H	CH ₃	H	H
18	Cl	H	H	Cl	H
19	OCH ₃	H	H	H	H
20	H	OCH ₃	H	H	H
21	H	H	OCH ₃	H	H
22	NO ₂	H	H	H	H
23	H	NO ₂	H	H	H
24	H	H	NO ₂	H	H
25	OCH ₃	H	OCH ₃	H	H
26	OCH ₃	H	H	OCH ₃	H
27	H	H	CH ₃	H	H ₄ =Cl
28	H ¹ = Naphthyl				
29	H ¹ = Benzyl				

Tabelle 2: Die Substituenten am Phenylring

* Die Verbindungsnummern entsprechen den in Tabelle 5 aufgeführten Verbindungen.

Die Gruppe III umfaßt die Reihe der Acetoacetylpyridylamide.

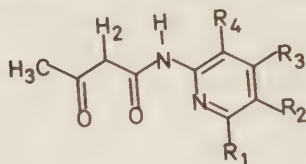


Abb: 4

Verb.Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
30	H	H	H	H
31	H	H	H	CH ₃
32	H	H	CH ₃	H
33	H	CH ₃	H	H
34	CH ₃	H	H	H
35	H	H	H	NO ₂
36	H	NO ₂	H	H
37	H	Cl	H	H
38	H	Br	H	H
39	CH ₃	H	CH ₃	H
40	Acetoacetamidomethyl- 6-methylpyridin			

Tabelle 3

Um den Einfluß der Heteroatome im Phenylringsystem zu verfolgen, wurden in der Gruppe IV einige Acetoacet-2-amidopyrimidine und -thiazole zusammengefaßt.

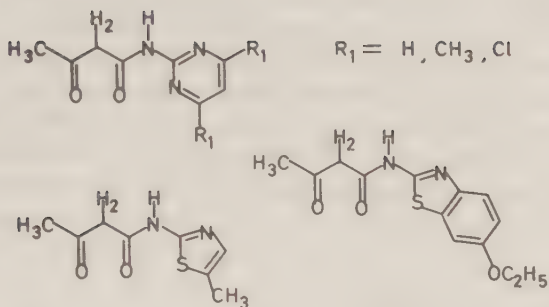


Abb: 5

2.3 Darstellung der Acetoacetamide

2.3.1 Kondensation

In der Literatur sind verschiedene Verfahren zur Synthese von Acetoacetamiden angegeben (10,12,17-20). Eine fast allgemein anwendbare Methode zur Darstellung von Acetoacetamiden ist die Kondensation von Acetessigestern mit primären und sekundären Aminen unter Abspaltung von Alkohol. Die Umsetzung erfolgt nach den Beobachtungen um so glatter, je größer die Basizität der Amine ist. Die schwächste monosubstituierte Anilinbase, das o-Nitranilin ($\text{pK}_\text{B} = 13,82$), reagiert nach Angaben von G.V. Jadhav (21) sowie L. Monti und V. Cirelli (22) auch in der Siedehitze überhaupt nicht, m-Nitranilin ($\text{pK}_\text{B} = 11,40$) nur sehr langsam mit Acetessigester. W.A.Sexton (17) hat jedoch nach längerem Kochen eines Gemisches von Acetessigester und o-Nitranilin Acetoacet-o-nitranilid in Form gelbroter Prismen vom Schmelzpunkt 65°C erhalten. Trotz zahlreicher Versuche konnten L. Wolf und K. Wetzel (12) diese Synthese nicht reproduzieren.

Die Kondensation von Acetessigester mit Anilin und substituierten Anilinen führt nach H.E. Fierz-David und E. Ziegler (18) in vielen Fällen zu guten Ausbeuten, wenn eine genaue Temperaturführung eingehalten wird. Als Katalysator verwendet man einige Tropfen Pyridin. Der bei der Reaktion gebildete Alkohol destilliert im langsamen Xylolstrom ab. Beim Erkalten scheidet sich das Acetoacetarylid meistens sehr rein ab.

2.3.2 Reaktion mit Diketen

Ein weiteres allgemein anwendbares Verfahren zur Darstellung von Acetoacetamiden ist die Reaktion von Diketen mit primären und sekundären Aminen (1,19,23,24).

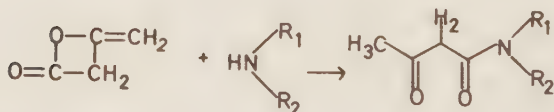


Abb: 6

Diese Reaktion wurde zuerst von A. Boese (25,26) beschrieben und hat sich für die Darstellung einer Anzahl aliphatischer und aromatischer Acetoacetamide als sehr nützlich erwiesen. Nach diesem Verfahren wurden auch in einer etwas abgewandelten Form eine Reihe neuer Acetoacetamide, wie die in Tabelle 3 zusammengefaßten Acetoacet-2-amidopyridine oder die in Abb. 5 aufgeführten substituierten Acetoacet-2-amidopyrimidine erhalten.

Ähnlich wie bei dem Kondensationsverfahren läuft auch bei der Umsetzung von Diketen mit primären und sekundären Aminen die Reaktionsfreudigkeit mit der Basizität der Amine parallel.

Demzufolge bereitete auch die Darstellung der Acetoacet-nitranilide beträchtliche Schwierigkeiten. Die meisten Versuche, das Actoacet-o-nitranilid zu erhalten, lieferten selbst nach mehrstündigem Sieden in benzolischer als auch in xylolischer Lösung das eingesetzte Nitroanilin unverändert zurück. Auch die Zugabe einiger Tropfen Pyridin, wie sie bei der Kondensation von Acetessigestern mit Aminen zum erwünschten Erfolg führte, brachte keine merkliche Ausbeute an Acetoacet-nitranilid. Erst nach Zugabe einiger Tropfen konzentrierter Phosphorsäure konnte eine geringfügige Ausbeute erzielt werden. Da das Diketen mit steigender Temperatur zur Polymerisation neigt, ist der Methode eine Grenze gesetzt. Besonders auffällig ist die nach W.Foerst (27) entstehende Hydracetsäure, deren Bildung durch viele Amine oder andere organische Basen, besonders durch Pyridin, katalysiert wird.

Bei den sehr basischen 2-Aminopyridinen konnte eine außerordentlich hohe Reaktionsfähigkeit beobachtet werden. Als besonders reaktionsfähig erwiesen sich die 2-Aminopicoline. Bei der Reaktion von 2-Amino-3-methylpyridin und 2-Amino-4-methylpyridin mit Diketen konnte das zu erwartende Acetoacetderivat nicht in reiner Form erhalten werden.

2.4. Nebenreaktion (Ringbildung)

Als Reaktionsprodukt von Diketen mit den oben genannten Aminopyridinen konnten die entsprechenden Substitutionsderivate des 2H-Pyrido(1,2a)pyrimidon-2 (I) identifiziert werden. Bei der Reaktion von Diketen mit den Aminen wurde im allgemeinen in trockenem Benzol gearbeitet. Da die Reaktion bei den eingesetzten 2-Aminopyridinen in einigen

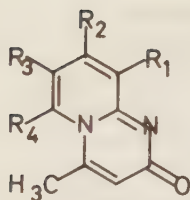


Abb. 7

tung zu verschieben.

Fällen sehr leicht unter Wasserabspaltung zu dem in Abb. 7 aufgezeichneten Pyrido(1,2a)pyrimidon führte, das Interesse jedoch dem nach Abb. 8 intermediär zu vermutenden Acetoacetyl-derivat galt, wurde die Reaktion in Wasser durchgeführt, um das Gleichgewicht zu Ungunsten der Wasserabspaltung zu verschieben.

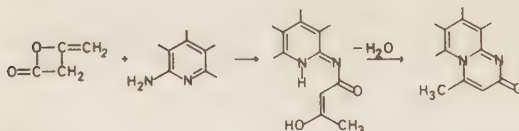


Abb. 8

Dennoch fand der Ringschluß statt. Es wurde selbst bei sehr niedriger Temperatur (-5°C) fast quantitativ die Verbindung I erhalten (z.B. für $\text{R}_1 = \text{CH}_3$).

Mit Hilfe des Cu-Chelats konnte aus dem bei sehr milden Reaktionsbedingungen erhaltenen Rohprodukt das Acetoacetyl-derivat isoliert werden. Die Darstellung des reinen Acetoacetyl-2-amido-3 (bzw. 4)methylpyridins aus dem Kupferchelat scheiterte ebenfalls an dem außerordentlich leicht sich vollziehenden Ringschluß. Das mit verdünnter Schwefelsäure aus dem Kupferchelat erhaltene Acetoacetamid ließ sich bei Zimmertemperatur leicht in Äther auflösen, nach kurzer Zeit jedoch fiel das in Äther schwerlösliche 2H-Pyrido(1,2a)pyrimidon-2 wieder aus. Aufgrund dieses Verhaltens ist anzunehmen, daß das Acetoacetyl-2-amido-3 (bzw. 4)methylpyridin in freier Form überwiegend als Enol (Abb. 9) vorliegt, welches sehr leicht unter Wasserabspaltung cyclisiert.

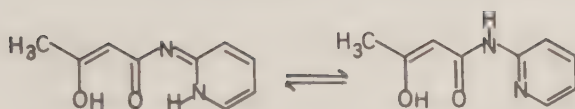


Abb: 9

Daß der dabei entstehende Ring energetisch sehr stabil ist, beweisen die von Herrn Professor Dr. Musso freundlicherweise ausgeführten Hydrierversuche. Unter glatter Aufnahme von zwei Molen Wasserstoff entsteht aus I eine weitere bisher unbekannte Verbindung II (Abb. 10).

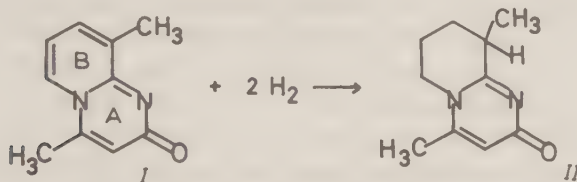


Abb: 10

Unter den gewählten Hydrierbedingungen mit Raney-Nickel in Äthanol oder mit Platin in Äthanol wird, wie durchgeführte NMR-Untersuchungen beweisen, nur der Pyridinring (B) vollständig hydriert, während der Ring A unverändert bleibt.

2.5 Darstellung der Metallchelate

2.5.1 Wäßrige Verfahren

β -Dioxoverbindungen sind nach Abb. 11 mehr oder weniger zur Keto-Enol-Tautomerie befähigt.

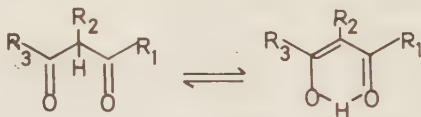


Abb. 11

Man kann sich die Bildung aller Metallchelate so vorstellen, daß ein oder mehrere schwach saure Protonen des Chelatbildners - der Enolform der β -Dioxoverbindung - durch ein Metallion verdrängt werden. Bei den in der Literatur (7,28,29) angegebenen Verfahren der Chelatdarstellung wird meistens das Metallsalz mit dem Chelatbildner in einer wäßrigen oder je nach den Löslichkeitsverhältnissen alkoholisch-wäßrigen Lösung zusammengegeben und durch langsame Neutralisation mit einer starken Base (z.B. NaOH) eine vollständige Chelatbildung erreicht. Aufgrund der meistens sehr geringen Löslichkeit in polaren und der guten Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln ist eine Isolierung und Reinigung der Chelate in vielen Fällen recht einfach. Doch lassen sich die Kupferchelate der in Kap. 2.2 aufgeführten Chelatbildner nur in einigen Fällen nach diesem Verfahren in reiner Form gewinnen. (Viele Rohprodukte enthalten basische Verunreinigungen). In einigen Fällen ist die Reinigung der Chelate aufgrund der ungünstigen Löslichkeitsverhältnisse nicht in befriedigender Weise möglich. Hinzu kommt, daß für die Infrarot-Untersuchungen im NH-Valenzgebiet kristallwasserfreie Produkte vorteilhaft sind.

2.5.2 Nichtwäßrige Verfahren

Aus diesen Gründen wurde nach einem Verfahren gesucht, das möglichst reine Produkte lieferte. Als besonders wertvoll hat sich für die Darstellung aller in dieser Arbeit aufgeführten Kupferchelate die Verwendung des Kupfersalzes der Äthylhexansäure (Kupferoktoat) (30) erwiesen. Es zeichnet sich durch seine außerordentlich gute Löslichkeit in allen unpolaren Lösungsmitteln aus. (Zur Darstellung des Kupferoktoats siehe: Experimenteller Teil) Die geringe Dissoziation der freien Äthylhexansäure bewirkt zudem, daß die bei der Chelatbildung entstehenden Protonen durch die Bildung der undissoziierten Äthylhexansäure hinreichend abgefangen werden. Als Lösungsmittel hat sich Äther am besten bewährt, da dieser im Gegensatz zu Aceton eine Mitfällung der Äthylhexansäure verhindert.

2.6 Charakterisierung des Komplexverhaltens durch Stabilitätsmessung

2.6.1 Übersicht der Methoden

Die Bestimmung von Gleichgewichtskonstanten ist bei der Untersuchung der Chelatverbindungen von überragender Bedeutung. Sie liefert dasjenige Zahlenmaterial, welches zu tieferem Verständnis der Chelate und der ihre Bildung und Struktur beherrschenden Gesetzmäßigkeiten führen kann und gibt gleichzeitig einen Ausblick auf analytische Anwendungen.

In der Literatur (31) sind die verschiedensten Methoden beschrieben, die qualitative und quantitative Aussagen über die Komplexbildung und deren Stabilität ermöglichen. Generell müssen zur mathematischen Erfassung der Komplexbildung

ein oder mehrere indirekt oder direkt an den Gleichgewichten beteiligte Partner quantitativ erfaßt werden. Hierzu können Molekulargewichtsbestimmungen dienen, wie sie durch Meßgrößen, wie Siedepunktserhöhung, Gefrierpunktserniedrigung, osmotischer Druck und Dampfdruck, nach den bekannten Verfahren ermittelt werden können. Nach G. Bodländer können Löslichkeitsuntersuchungen Schlüsse auf die gebildeten Komplexe zulassen (31-36).

In vielen Fällen wurden zur Untersuchung von Komplexbildung Verteilungsmessungen verwendet (37-39).

Aufgrund der steigenden Meßgenauigkeit der elektrischen und optischen Meßinstrumente setzen sich immer mehr die elektrochemischen Verfahren wie potentiometrische, polarographische und konduktometrische bzw. amperometrische Methoden als auch optische Verfahren wie spektrophotometrische und refraktometrische Methoden durch.

2.6.2 Theorie der angewandten Methode

Wohl die genaueste und zuverlässigste Methode zur Bestimmung der Chelatstabilitätskonstanten ist die potentiometrische Messung der Wasserstoffionenkonzentration mit einer Glaselektrode. Sie kann bei jedem Chelat angewendet werden, das in Wasser oder solchen wasserhaltigen Lösungsmitteln löslich ist, die eine potentiometrische Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration zulassen. Die Grundlagen für die Bestimmung von Stabilitätskonstanten wurden von J. Bjerrum (40) im Jahre 1941 erstmals dargelegt. Er wandte die Methode in erster Linie auf die Bindung zwischen einfachen Molekülen oder negativen Ionen und Metallionen an. In vielen Arbeiten (41-47) ist sie jedoch mit gleichem Erfolg bei Chelatbildnern angewendet worden. Die von Bjerrum dargestellten theoretischen Beziehungen sind nicht auf Komplexbildung beschränkt, sondern gelten für alle Gleichgewichtsprozesse, ohne Rücksicht auf die Natur der miteinander

reagierenden Substanzen.

Nimmt man nach M. Calvin und K.W. Wilson (48) eine stufenweise Komplexbildung an, so lassen sich für ein zentrales Metallion M und n Donatormolekeln oder -ionen folgende Gleichgewichte formulieren:



Für die Gleichgewichte der einzelnen Schritte I, II und III lassen sich aufgrund des Massenwirkungsgesetzes die Bildungskonstanten wie folgt angeben:

$$k_1 = \frac{(\text{MA})}{(\text{M}) \cdot (\text{A})} \quad (1)$$

$$k_2 = \frac{(\text{MA}_2)}{(\text{MA}) \cdot (\text{A})} \quad (2)$$

$$k_n = \frac{(\text{MA}_n)}{(\text{MA}_{n-1}) \cdot (\text{A})} \quad (3)$$

wobei () Aktivitäten bedeuten.

Die durchschnittliche Ligandenzahl $\bar{n}$ pro in der Lösung vorhandenem Metallion läßt sich durch die Aktivitäten der Komplexe ausdrücken. Man findet:

$$\bar{n} = \frac{(\text{MA}) + 2(\text{MA}_2) + \dots + n(\text{MA}_n)}{(\text{M}) + (\text{MA}) + (\text{MA}_2) + \dots + (\text{MA}_n)} \quad (4)$$

Unter Verwendung der Ausdrücke (1), (2) und (3) erhält man die Funktion von $\bar{n}$, die als Glieder nur die individuellen Bildungskonstanten und die Aktivität des freien Liganden A enthält.

$$\bar{n} = \frac{k_1(A) + 2 k_1 \cdot k_2 \cdot (A)^2 + \dots n k_1 k_2 \dots k_n (A)^n}{1 + k_1(A) + k_1 k_2 (A)^2 + \dots k_1 k_2 \dots k_n (A)^n} \quad (5)$$

Diese Funktion wird als Bildungsfunktion bezeichnet. Analog der Definition des pH-Wertes einer wäßrigen Lösung wird der negative Logarithmus der Aktivität des Liganden als $pA = -\log_{10}(A)$ bezeichnet.

Die Kurve, die $\bar{n}$ als Funktion von $p(A)$ darstellt, heißt die Bildungskurve des betreffenden Systems. Diese läßt sich für ein bestimmtes System immer dann aufstellen, wenn man die Aktivität des freien nicht komplexgebundenen Liganden experimentell ermitteln kann. Hierzu ist es notwendig, die Konzentrationen so niedrig zu halten, daß diese in erster Näherung gleich den Aktivitäten gesetzt werden können, was bei hoher Ionenstärke (Neutralsalz) und nicht zu großen Konzentrationen an Metallionen ($\ll 0,01$ M) und Chelatbildner ($\ll 0,1$ M) erlaubt ist. Dann läßt sich $\bar{n}$ nach folgender Gleichung ermitteln:

$$\bar{n} = \frac{T_{Ch} - [A]}{T_M} \quad (6)$$

worin T_{Ch} die Gesamtkonzentration des Liganden, $[A]$ die Konzentration des freien nicht komplexgebundenen Liganden und T_M die Gesamtkonzentration des Metallions ist.

Läßt sich aus der experimentellen Messung direkt die Konzentration des komplexgebundenen Liganden $[L]$ ermitteln, so ergibt sich für die Gleichung (6):

$$\bar{n} = \frac{[L]}{T_M} \quad (7)$$

Für den speziellen Fall, daß die Komplexbildung in zwei Stufen verläuft, d.h. daß der gebildete Komplex maximal zwei Liganden enthält, ergibt Gleichung (5) die Beziehung:

$$\bar{n} = \frac{k_1 [A] + 2 k_1 k_2 [A]^2}{1 + k_1 [A] + k_1 k_2 [A]^2} \quad (8)$$

Damit ist eine mathematische Lösung unter Verwendung zweier Wertepaare für $\bar{n}$ und $[A]$ möglich, jedoch ist eine derartige Berechnung der Konstanten vergleichsweise mühsam, so daß man vorteilhafte Näherungsverfahren zu ihrer Bestimmung verwendet (49).

2.6.2.1 Näherungsverfahren

Die Grundlagen zu diesem Verfahren liefern statistische Betrachtungen. Unter der Annahme, daß die chemischen und elektrischen Bindungskräfte zwischen Zentralatom und Ligand unabhängig von der Zahl der bereits gebundenen Liganden sind, also die Bildungswärmen der einzelnen Anlagerungsstufen gleich sind, kann man für das rein statistisch bestimmte Verhältnis zweier aufeinander folgender Bildungskonstanten folgende Beziehung herleiten:

$$\frac{k_n}{k_{n+1}} = \frac{(N - n + 1) (n + 1)}{(N - n) n} \quad (9)$$

Speziell für den einfachen Fall, daß maximal zwei Liganden gebunden werden können ($N = 2$), folgt dann:

$$\frac{k_1}{k_2} = 4 \quad (10)$$

Um Abweichungen von dem statistischen Fall mit zu berücksichtigen, führte Bjerrum (40) den Weiterungsfaktor x mit der Beziehung

$$\frac{k_1}{k_2} = 4 x^2 \quad (11)$$

ein.

Für die Gleichgewichtskonstante K der Gesamtreaktion



liefert das Massenwirkungsgesetz:

$$K = k_1 \cdot k_2 = \frac{[MA_2]}{[M] [A]^2} \quad (12)$$

Unter Berücksichtigung der Beziehung $K = k_1 \cdot k_2$ erhält man aus (11):

$$k_1 = 2 x \sqrt{K} \quad ; \quad k_2 = \frac{1}{2x} \sqrt{K} \quad (13)$$

worin $\sqrt{K}$ die mittlere Gleichgewichtskonstante ist. Setzt man die Ausdrücke für k_1 und k_2 in die allgemeine Bildungsfunktion (Gl. 8) ein, dann erhält man die Beziehung:

$$\bar{n} = \frac{2 x \sqrt{K} [A] + 2 K [A]^2}{1 + 2 x \sqrt{K} [A] + K [A]^2} \quad (14)$$

Für $\bar{n} = 1$ erhält man:

$$\sqrt{K} = \frac{1}{[A]} \quad (15)$$

Danach kann die mittlere Bildungskonstante direkt aus der reziproken Konzentration des freien Liganden ermittelt werden.

Für $\bar{n} = 0,5$ liefert Gleichung (14) den Ausdruck:

$$k_1 [A] + \frac{3 (k_1 [A])^2}{4 x^2} = 1$$

Ist der Weiterungsfaktor x groß im Vergleich zu $k_1 [A]$, so läßt sich das zweite Glied vernachlässigen. Man erhält:

$$k_1 = \frac{1}{[A]} \quad (16)$$

Für $\bar{n} = 1,5$ erhält man aus der Gleichung (14) den Ausdruck:

$$k_2[A] - \frac{3}{4 x^2 k_2[A]} = 1$$

welcher für große x -Werte in

$$k_2 = \frac{1}{[A]} \quad (17)$$

übergeht.

Während die Gleichung (15) die direkte Bestimmung der mittleren Bildungskonstanten $\sqrt{K}$ zuläßt, können aus den Beziehungen (16) und (17) nur Werte für k_1 und k_2 , annähernd gleich der reziproken Konzentrationen des freien Liganden, ermittelt werden.

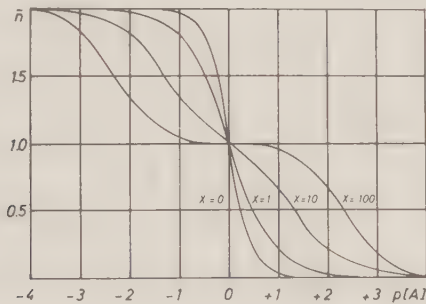
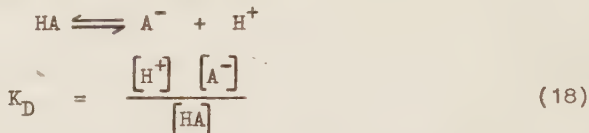


Abb. 12: Bildungskurve für ein System mit $N = 2; \sqrt{K} = 1$ für verschiedene Werte des Erweiterungsfaktors x (nach J. Bjerrum (40)).

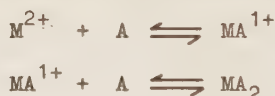
Abbildung 12 zeigt den Verlauf einiger Bildungskurven in Abhängigkeit vom Erweiterungsfaktor. Die Form der Bildungskurve hängt ganz allgemein vom Verhältnis der aufeinanderfolgenden Bildungskonstanten ab. Die Theorie (49) zeigt, daß bei einem wellenförmigen Verlauf der Bildungskurve die an den Stellen $\bar{n} = n - 1/2$ aus der Kurve ermittelten pA -Werte in sehr guter Annäherung direkt die Bildungskonstanten liefern.

2.6.2.2 Die Ermittlung der Bildungsfunktion aus potentiometrischen Messungen nach Calvin und Wilson (48)

Betrachtet man den Chelatbildner als eine schwache einbasige Säure HA (Enolform der β -Dioxoverbindung), so gilt für die Dissoziation die Beziehung:



Für die stufenweise Komplexbildung eines zweiwertigen Metallions lassen sich folgende Gleichgewichte formulieren:



Für die Gesamtmenge des Chelats T_C ergibt sich aus der Summe der einzelnen Komponenten:

$$T_C = [\text{MA}^{1+}] + [\text{MA}_2] + [\text{A}^-] + [\text{HA}] \quad (19)$$

Für die Summe des in der Lösung vorhandenen Metalls gilt:

$$T_M = [\text{M}^{2+}] + [\text{MA}] + [\text{MA}_2] \quad (20)$$

Unter Berücksichtigung der Elektroneutralität erhält man eine weitere Verknüpfung der Reaktionspartner:

$$[\text{MA}^{1+}] + 2[\text{M}^{2+}] + [\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = [\text{X}^-] + [\text{OH}^-] + [\text{A}^-] \quad (21)$$

Die Gesamtkonzentration des Anions X^- beträgt:

$$[\text{X}^-] = [\text{S}] + 2 T_M \quad (22)$$

worin $[\text{S}]$ die Molarität der überschüssigen Säure beim Titrationsbeginn bedeutet.

Durch Kombination der Gleichungen (18 - 22) erhält man für die Gesamtmenge $[L]$ des gebundenen Chelatbildners:

$$[L] = [MA^1+] + [MA_2] =$$

$$[Na^+] - [S] + [H^+] - \frac{K_W}{[H^+]} - \frac{K_D}{[H^+]} \left(T_C + [S] - [Na^+] - [H^+] + \frac{K_W}{[H^+]} \right) \quad (23)$$

Dadurch, daß die übrigen Glieder vernachlässigbar klein sind, genügt zur Bestimmung des gebundenen Chelatbildners die Beziehung

$$[L] = [Na^+] - [S] + [H^+] \quad (24)$$

Unter Berücksichtigung dieses Ausdrucks erhält man für die Gleichung (7)

$$\bar{n} = \frac{[Na^+] - [S] + [H^+]}{T_m} \quad (25)$$

Für die Konzentration des freien nicht gebundenen Chelatbildners liefert die Gleichung (18) folgende Beziehung:

$$[A^-] = \frac{K_D \cdot [HA]}{[H^+]} \quad (26)$$

Die Konzentration des undissoziierten Chelatbildners HA kann aus der Gleichung (19) ermittelt werden. Hieraus folgt für $[A^-]$:

$$[A^-] = \frac{K_D (T_C - [L] - [A^-])}{[H^+]} \quad (27)$$

Da $[A^-] \ll T_C - [L]$, kann zur Berechnung von $[A^-]$ folgende Gleichung herangezogen werden:

$$[A^-] = \frac{K_D (T_C - [L])}{[H^+]} \quad (28)$$

Da alle Konzentrationen in Mol/l angegeben sind, ist es notwendig, das Gesamtvolumen der Meßlösung und damit eine

Volumenänderung, wie sie durch Zugabe von Natronlauge während der Titration oder durch Volumenkontraktion, wie sie in Lösungsmittelmischungen wie Dioxan/Wasser auftreten, zu berücksichtigen. Dies kann in der folgenden Art geschehen, indem man für die vom Meßgerät angezeigte Wasserstoffionenkonzentration H^+ einen korrigierten Wert einsetzt.

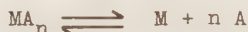
$$[H^+]_{kor} = \frac{(V_A + [Na^+])}{V_A} \cdot 10^{-pH} \quad (29)$$

worin V_A das Anfangsvolumen in ml und Na^+ die hinzugefügten ml Natronlauge bedeuten.

Im allgemeinen benutzt man zur Charakterisierung der Stabilität einer Verbindung nicht die Bildungskonstanten $k_1, k_2 \dots k_n$, sondern die Dissoziationskonstanten, welche in einfacher Weise miteinander mathematisch verknüpft sind. Es gilt:

$$K_1 = \frac{1}{k_1} \quad K_2 = \frac{1}{k_2} \quad K_{av} = \frac{1}{\sqrt{K}} \quad (30)$$

worin $K_1, K_2 \dots K_n$ die Stabilitätskonstante bedeutet. Sie charakterisiert die Reaktion:



3. Spezieller Teil

3.1 Beispiel der Auswertung potentiometrischer Messungen

Um einen Vergleich der untersuchten Komplexbildner untereinander zu ermöglichen, war es zunächst notwendig, alle Untersuchungen mit ein und demselben Metallion durchzuführen. Hierzu erwies sich das Kupferion als besonders geeignet, da es neben seiner Fähigkeit, Chelate zu bilden, nicht so leicht wie das zweiwertige Kobalt- oder Eisenion einer Oxydation unterliegt.

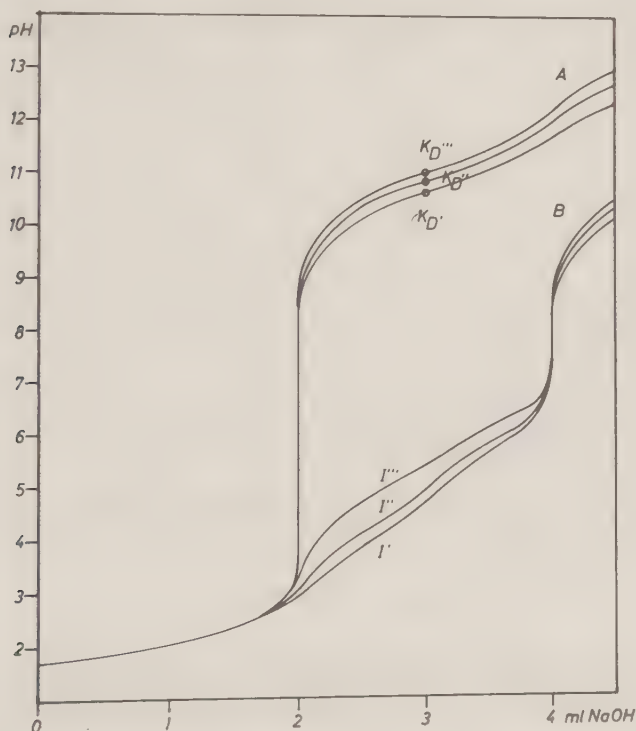


Abb. 13: Titrationskurven von Acetoacetanilid
A ohne und B mit Metallzusatz bei verschiedenen
Dioxangehalten.

Abbildung 13 zeigt experimentell erhaltene potentiometrische Titrationskurven, wie sie hier am Beispiel des Acetoacet-anilids erläutert seien. Die Kurvenschar A zeigt das Titrationsbild des reinen Chelatbildners bei einem konstanten Überschuß an Perchlorsäure für verschiedene Dioxangehalte (30%, 50% und 60%). Die H^+ -Ionenkonzentration an den ermittelten Mittelpunkten der Stufen (K_D^I , K_D^{II} , K_D^{III}) wurde von den Autoren (12, 48) u.a. als die Säuredissoziationskonstante des Ketons angenommen.* Die Kurvenschar I', I'', I''' gibt das Titrationsbild der sowohl Metall als auch Chelatbildner enthaltenden Lösungen wieder ($1 \cdot 10^{-3} M$ $CuClO_4$, $4 \cdot 10^{-3}$ Chelat). Die Chelatbildung beginnt kurz vor dem Äquivalenzpunkt der überschüssigen Perchlorsäure. Die beiden ersten schwach ausgeprägten Stufen zeigen deutlich die schrittweise Komplexbildung. Diese ist im scharfen darauf folgenden Anstieg der Kurve beendet, und es beginnt die Titration des überschüssigen Chelatbildners. Aus diesen Kurven können beliebig viele Wertepaare für $[H^+]$ und $[Na^+]$ entnommen werden, welche durch Einsetzen in die Gleichung 24, (25 und 28) die Berechnung der durchschnittlich pro Metall gebundenen Ligandenanzahl $\bar{n}$ und der Konzentration des freien nicht gebundenen Chelatbildners $[A]$ erlauben. Aus den somit erhaltenen Wertepaaren der Bildungsfunktion $\bar{n} = f(pA)$ kann nun durch graphische oder mathematische Interpolation an den Stellen $\bar{n} = 0,5$, 1, 1,5 - aufgrund der Gleichungen (15), (16) und (17) - die mittlere Bildungskonstante $\sqrt{K}$ und die Bildungskonstanten der einzelnen Stufen k_1 und k_2 ermittelt werden.

Im weiteren Verlauf der Arbeit ist jeweils der pK-Wert als Stabilitätsmaß angegeben. Es gilt:

$$pK = -\log K$$

* Wie an späterer Stelle gezeigt wird, ist dies eine nicht zulässige Annahme und führt zu erheblichen Fehlinterpretationen.

Alle den Titrationskurven entnommenen Konzentrationsangaben wurden nach Gleichung (29) korrigiert.

Abbildung 14 zeigt die für alle übrigen Messungen als Beispiel aufgeführten Bildungskurven des Kupferacetoacetanilids für verschiedene Dioxangehalte (30%, 50%, 60%). Mit steigendem Dioxangehalt nimmt die Bildungskurve immer mehr wellenförmige Gestalt an, d.h. die Bildungskonstanten werden in zunehmendem Maß unterschiedlicher.

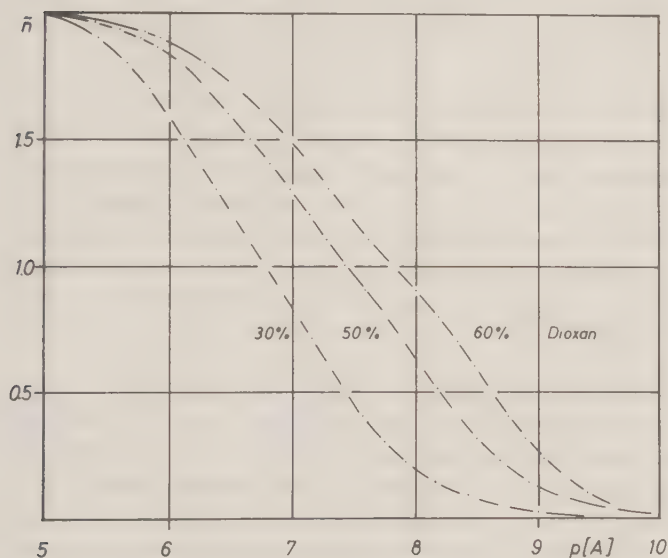


Abb. 14: Bildungskurven des Kupferacetoacetanilids für verschiedene Dioxangehalte.

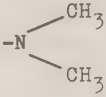
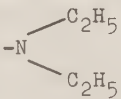
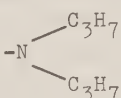
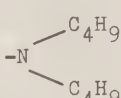
3.2 Einfluß des Lösungsmittels auf den gemessenen K_D -Wert

Die untersuchten Metallkomplexe und ebenso einige Chelatbildner sind zum Teil nicht in genügendem Maße in reinem Wasser löslich, so daß nur wenige Messungen in diesem Lösungsmittel möglich sind. Deshalb wurde die Methode von M. Calvin und K.W. Wilson (48) verwendet, die erstmalig potentiometrische Stabilitätsmessungen im Lösungsmittelgemisch Dioxan/Wasser durchführten. Diese Methode wurde inzwischen von vielen Autoren aufgegriffen (50-55). Jedoch sind die veröffentlichten Daten jeweils nur bei den angegebenen Bedingungen und auch hier mit großem Vorbehalt vergleichbar, da immer noch zu wenig über das Verhalten der Elektrolyte in solchen organisch-wäßrigen Lösungsmittelgemischen bekannt ist (56).

Um den Einfluß des Dioxangehaltes auf die Dissoziation der Enolform des Chelatbildners und auf die Stabilität der Kupferkomplexe zu untersuchen, wurden, soweit es die Löslichkeitsverhältnisse erlaubten, die Messungen bis auf wenige Ausnahmen bei einem Dioxangehalt von (0%), 10%, 30%, 50%, 60%, (70%) durchgeführt. Das auf diese Art erhaltene umfangreiche Zahlenmaterial ist in den Tabellen 4, 5 und 6 zusammengestellt.

In den Tabellen sind auch die durch Extrapolation ermittelten Werte aufgeführt. Die Extrapolation wurde linear durchgeführt. Dies scheint gerechtfertigt, da die gemessenen Werte innerhalb der Meßgenauigkeit in Abhängigkeit vom Dioxangehalt außerordentlich gute Linearität zeigen. In Abbildung 15 ist dies veranschaulicht. Auffallend ist die recht unterschiedliche Steigung der Extrapolationsgeraden. Dies kann eine Erklärung darin finden, daß der Dissoziationsgrad von der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels abhängig ist.

Tab. 4: Übersicht über die Stabilitätskonstanten für die Acetoacetamide mit aliphatischen und cycloaliphatischen Resten

Nr.	pK _D	pK ₁	pK ₂	pK _{av}	Dioxan %	R
1	13,21	10,57	8,08	9,25	60	
	13,02	10,06	7,83	8,84	50	
	12,55	8,91	7,27	8,01	30	
	11,92	7,20	6,45*	6,77*	0	
2	13,20	10,76	8,28	9,62	60	
	13,00	10,27	7,95	9,17	50	
	12,50	9,07	7,19	8,15	30	
	11,79	7,35	6,07*	6,61*	0	
3	13,22	10,78	8,62	9,76	60	
	13,01	10,27	8,22	9,29	50	
	12,52	9,15	7,43	8,28	30	
	11,81	7,49	6,24*	6,78*	0	
4	13,35	10,95	8,97	10,02	60	
	13,12	10,41	8,56	9,54	50	
	12,59	9,25	7,67	8,57	30	
	11,85	7,45	6,35*	7,01*	0	
5	13,14	10,91	8,22	9,83	60	
	12,96	10,46	8,02	9,47	50	
	12,44	9,36	7,43	8,47	30	
	11,78	7,76*	6,56*	7,03*	0	
6	13,34	10,58	8,08	9,31	60	
	13,08	9,97	7,74	8,88	50	
	12,62	8,77	7,16	8,06	30	
	11,91	6,97*	6,24*	6,82*	0	

Tab. 5: Übersicht über die Stabilitätskonstanten für die Acetoacetarylamide

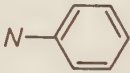
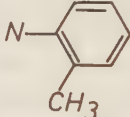
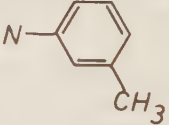
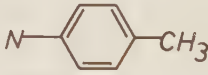
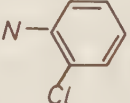
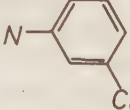
Nr.	pK _D	pK ₁	pK ₂	pK _{av}	Dioxan %	R
7	11,01	8,61	6,97	7,82	60	
	10,84	8,17	6,65	7,43	50	
	10,64	7,42	6,12	6,76	30	
	10,34	6,20	5,30	5,70	0*	
8	10,56	8,08	6,06	7,13	60	
	10,38	7,62	5,84	6,69	50	
	10,12	6,74	5,20	5,94	30	
	9,65	5,41	4,32	4,76	0*	
9	11,18	8,75	6,96	7,89	60	
	11,04	8,30	6,65	7,49	50	
	10,74	7,41	6,04	6,73	30	
	10,30	6,07	5,12	5,39	0*	
10	11,24	8,84	7,27	8,08	60	
	11,09	8,42	6,99	7,73	50	
	10,84	7,60	6,51	7,04	30	
	10,52	6,36	5,73	6,00	0*	
11	10,04	7,60	5,89	6,77	60	
	9,96	7,28	5,74	6,53	50	
	9,78	6,54	5,40	5,92	30	
	9,53	5,45	4,88	5,02	0*	
12	10,66	8,24	6,69	7,50	60	
	10,55	7,91	6,52	7,24	50	
	10,32	7,19	6,11	6,64	30	
	9,98	6,12	5,50	5,76	0*	
13	10,97	8,73	7,15	7,95	70	
	10,80	8,43	6,96	7,72	60	
	10,66	8,11	6,80	7,48	50	
	10,37	7,43			30	
	9,92	6,42	5,90	6,24	0*	

Tabelle 5: Fortsetzung

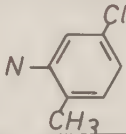
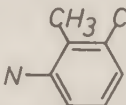
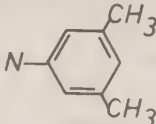
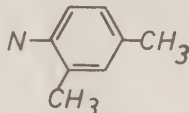
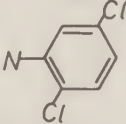
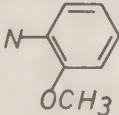
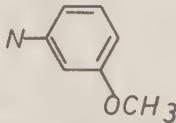
Nr.	pK _D	pK ₁	pK ₂	pK _{av}	Dioxan %	R
14	10,37	7,71	6,12	6,97	60	
	10,27	7,23	5,77	6,51	50	
	10,16	6,56	5,18	5,88	30	
	9,94	5,40	4,20	4,80	0*	
15	10,50	8,04	6,12	7,12	60	
	10,38	7,62	5,84	6,76	50	
	10,22	6,88	5,36	6,12	30	
	9,93	5,74	4,60	5,12	0*	
16	10,96	8,54	6,54	7,59	60	
	10,80	8,10	6,26	7,21	50	
	10,60	7,26	5,82	6,53	30	
	10,40	5,93	5,19	5,48	0*	
17	10,91	8,52	6,54	7,58	60	
	10,83	8,14	6,34	7,26	50	
	10,67	7,34	5,93	6,61	30	
	10,44	6,14	5,32	5,63	0*	
18	9,74	7,50	6,01	6,76	70	
	9,61	7,22	5,82	6,52	60	
	9,45	6,88	5,60	6,23	50	
	8,73	5,30	4,59	4,92	0*	
19	10,92	8,46	6,71	7,61	60	
	10,71	7,99	6,38	7,21	50	
	10,41	8,15	5,83	6,45	30	
	9,89	5,86	4,96	5,29	0*	
20	11,03	8,73	6,79	7,80	60	
	10,88	8,27	6,49	7,42	50	
	10,59	7,40	5,86	6,62	30	
	10,14	6,05	4,91	5,47	0*	

Tabelle 5: Fortsetzung

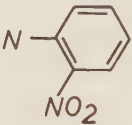
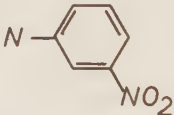
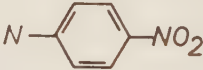
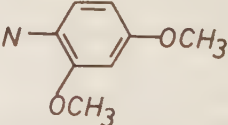
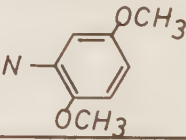
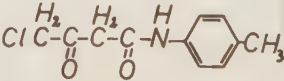
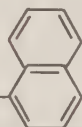
Nr.	pK _D	pK ₁	pK ₂	pK _{av}	Dioxan %	R
21	11,37	8,98	7,29	8,17	60	
	11,17	8,51	6,97	7,77	50	
	10,88	7,64	6,40	7,00	30	
	10,42	6,30	5,50	5,75	0*	
22	9,78	7,60	6,16	6,89	60	
	9,59	7,25	5,85	6,55	50	
	9,25				30	
	8,71	5,5	4,2	4,8	0*	
23	10,39	8,14	6,81	7,48	60	
	10,25	7,76	6,55	7,16	50	
	10,05	7,16	6,11	6,60	30	
	9,72	6,20	5,36	5,64	0*	
24	9,86	7,82	6,55	7,19	60	
	9,72	7,49	6,30	6,88	50	
		6,83	5,80	6,33	30	
	9,24	5,80	5,22	5,32	0*	
25	11,24	8,84	7,07	8,00	60	
	11,02	8,32	6,70	7,54	50	
	10,65	7,34	6,03	6,68	30	
	10,04	5,82	5,00	5,32	0*	
26	10,69	8,30	6,37	7,35	60	
	10,52	7,87	6,10	6,97	50	
	10,19	7,08	5,57	6,28	30	
	9,69	5,90	4,75	5,22	0*	
27	9,28	8,11	6,79	7,56	70	
	9,08	7,80	6,51	7,22	60	
	8,90	7,46	6,24	6,89	50	
	8,40	5,85	4,85	5,15	0*	

Tabelle 5: Fortsetzung

Nr.	pK _D	pK ₁	pK ₂	pK _{av}	Dioxan %	R
28	11,76	9,26	7,07	8,21	60	$N-CH_2-$ 
	11,46	8,63	6,71	7,71	50	
	11,06	7,61	6,08	6,84	30	
	9,36	6,0	5,1	5,5	0*	
29	10,70	8,31	6,19	7,37	60	
	10,60	7,86	5,89	6,91	50	
	10,40	7,07	5,29	6,12	30	
	10,08	5,85	4,38	4,90	0*	

Die mit * gekennzeichneten Werte wurden durch Extrapolation erhalten.

Tab. 6: Übersicht über die Stabilitätskonstanten der Acetoacet-2-amidopyridine, -pyrimidine und -thiazole

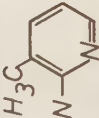
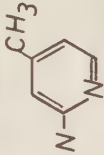
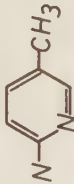
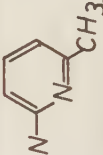
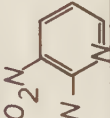
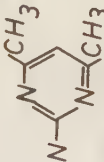
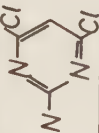
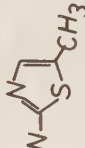
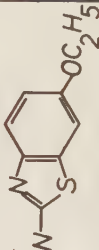
Nr.	pK _S	pK _D	pK ₁	pK ₂	pK ₃	pK _{av}	Dioxan %	R
30	3,37	9,92	7,57	5,30	8,97	6,42(4)	50	
31		p.p.						
32		p.p.						
33	3,59	10,08	7,33	5,33	9,04(4)	6,33	50	
34	3,06 3,86	9,98	7,54	6,01	7,49	6,78	50 0	
35	< 1	9,01	p.p.				50	

Tabelle 6: Fortsetzung

Nr.	pK _S	pK _D	pK ₁	pK ₂	pK ₃	pK _{av}	Dioxan %	R
36	< 1	8,80	6,60	4,90		5,75	50	
37	< 1	9,66	7,72	5,37		6,50	50	
38	< 1	9,60	7,73	5,40		6,51	50	
39	3,59 3,98	9,04 8,82					50 30	
40	4,40 4,73	11,62 11,30	8,19	6,49	8,74	7,34	50 30	
41	< 1	9,42	7,72	6,35		6,92	50	

Tabelle 6: Fortsetzung

Nr.	pK _S	pK _D	pK ₁	pK ₂	pK _{av}	Dioxan %	R
42	< 1	9,76	8,11	6,56	7,36	50	
43	< 1	8,92	p.p.o.		6,1*	50	
44	< 1	8,96	6,81	4,83	5,15	50	
45	< 1	8,46				50	

Die mit * gekennzeichneten Werte wurden durch Extrapolation erhalten.

Konzentrationen: Neutralsalz = 0,2 M/l NaClO₄

Temperatur: 20°C ± 0,5°C

T_C = 4 · 10⁻² M/l

T_M = 1 · 10⁻² M/l

S = 2 · 10⁻² M/l bzw. 3 · 10⁻² M/l

Mit steigendem Dioxangehalt nimmt die Dielektrizitätskonstante der Mischung Dioxan/Wasser ab. Dies bedingt eine Abnahme der Wasserstoffionenkonzentration. Nimmt man an, daß die gemessenen Dissoziationskonstanten ein Maß für die Bindungskräfte des Protons sind, so müßte eine Beziehung zwischen der Steigung der Extrapolationsgeraden und der unter gleichen Bedingungen ermittelten Dissoziationskonstanten existieren, dergestalt, daß mit steigendem pK_D -Wert der Lösungsmiteleinfluß abnimmt. Eine solche Beziehung läßt sich jedoch aus dem in Abb. 15 gezeigten Verhalten der Geraden nicht herleiten. Eine andere Erklärung kann darauf beruhen, daß von den meisten untersuchten β -Dioxoverbindungen nur ein geringer Prozentgehalt in der Enolform vorliegt und die wahre Dissoziationskonstante K_E mit der gemessenen (K_D) in folgendem Zusammenhang steht:

$$K_E = K_D \left(1 + \frac{\text{Keton}}{\text{Enol}} \right) \quad (31)$$

So liegt es also nahe, für das unterschiedliche Verhalten der ermittelten K_D -Werte nicht nur die Dissoziationskonstante der in geringerer Konzentration vorliegenden Enolform, sondern die Lage des Keto-Enol-Gleichgewichts, ausgedrückt durch die Gleichgewichtskonstante K_K (Gleichung 32), verantwortlich zu machen. Die starke Lösungsmittelabhängigkeit dieses Gleichgewichtes ist schon seit langem bekannt. Zur Veranschaulichung dieses Effektes ist in Tabelle 7 das Beispiel des Acetessigsäureäthylesters aufgeführt (57).

Wasser	50% Methanol	100% Methanol	Äther	Hexan	Lösungsmittel
0,38	1,5	6,9	27,1	46,4	Enolgehalt in %

Tabelle 7: Abhängigkeit des Enolgehaltes vom Lösungsmittel.

Es ist also anzunehmen, daß die Größe K_K einem großen Lösungsmiteleinfluß unterliegt und die Verhältnisse entscheidend beeinflusst.

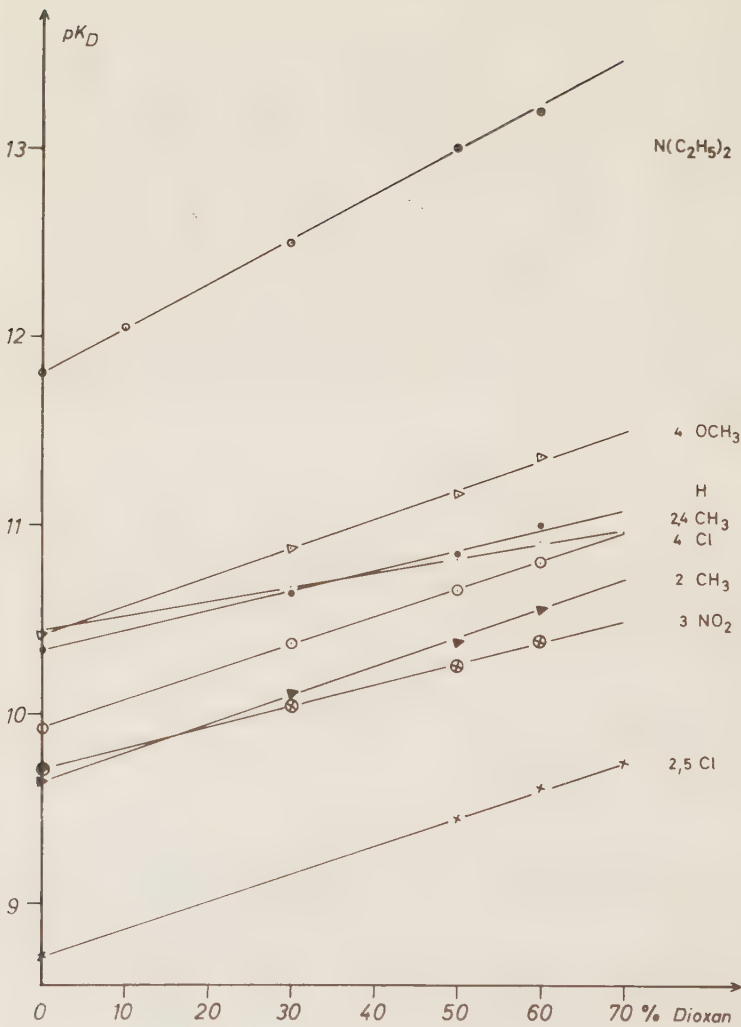
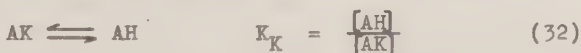


Abb. 15: Abhängigkeit von pK_D und Vol.% Dioxan

3.3 Physikalischer Inhalt der Meßgröße K_D

Unter diesem Gesichtspunkt gewinnt die Gleichung (31) erhebliche Bedeutung für die Interpretation der gemessenen Stabilitäten, da der Wert von K_D der Theorie nach (siehe Gleichung 18) als Dissoziationskonstante der Enolform direkt in die Berechnung der Stabilitätskonstanten (Gl. 28) eingeht, in Wirklichkeit jedoch nicht der Definition (Gl. 18) entspricht, sondern durch K_E ersetzt werden müßte. Diese Gründe zwingen zu einer genauen Prüfung der Beziehung 31 auf ihre Auswirkung auf die ermittelten Stabilitätskonstanten. Gleichung 31 läßt sich unter Berücksichtigung folgender Gleichgewichte in einfacher Weise herleiten. Für das Keto-Enol-Gleichgewicht gilt:



worin $[AK]$ bzw. $[AH]$ die Konzentrationen an Keton bzw. Enol bedeuten.

Für das Dissoziationsgleichgewicht der Enolform gilt

$$K_E = \frac{[A] \cdot [H]}{[AH]} \quad K_E = \text{wahre Dissoziationskonstante}$$

Unter Berücksichtigung von Gleichung 32 erhält man

$$K_E = \frac{[A] \cdot [H]}{[AK] \cdot K_K} \quad (33)$$

An der Stelle der halben Neutralisation des Chelatbildners gilt:

$$[A] = [AK] + [AH] \quad (34)$$

Die an dieser Stelle ermittelte $[H^+]$ -Ionenkonzentration war an früherer Stelle als K_D bezeichnet worden. Aus den Gleichungen 33 und 34 erhält man:

$$K_E \cdot K_K = \frac{([AK] + [AH]) \cdot K_D}{[AH]} \quad (35)$$

Hieraus folgt unmittelbar:

$$K_E = K_D \left(1 + \frac{1}{K_K}\right) \quad (35a)$$

Auf diesen Zusammenhang weisen auch schon die Autoren M. Calvin und K. Wilson sowie L. Wolf und K. Wetzel (48,12) hin. Sie nahmen jedoch an, daß K_K innerhalb einer Stoffklasse als konstant angesehen werden kann und somit die errechneten Stabilitätskonstanten einigermaßen vergleichbar sind. Das ist jedoch auf dieser Grundlage keine zulässige Annahme.

In der Literatur sind schon sehr früh umfangreiche Arbeiten über Keto-Enol-Tautomerie bekannt geworden (58-65), so z.B. für Acetylaceton und Acetessigester. Es seien an dieser Stelle nur die zwei bekanntesten Beispiele, das Acetylaceton und der Acetessigsäureäthylester, diskutiert, deren Enolgehalte für wäßrige Lösungen bekannt sind (Tab. 8). Mit Hilfe von Gleichung 31 ergeben sich die in Tab. 8 zusammengestellten Werte für K_E und $1/K_K$.

% Enol (H ₂ O)	20°CpK _D (H ₂ O)	1/K _K	K _E	
15,5	8,90	10 ^{0,74}	10 ^{-8,08}	Acetylaceton
0,38	10,50	10 ^{2,42}	10 ^{-8,08}	Acetessigester

Tabelle 8

Wie man sieht, ist trotz des erheblichen Unterschiedes der beiden Stoffe die Dissoziationskonstante $K_E = 10^{-8,08}$ *

* Der Wert von $K_E = 10^{-8,08}$ scheint auch aus folgenden Überlegungen wahrscheinlich: eine wesentlich geringere Dissoziation würde die Ausbildung einer echten Wasserstoffbrücke nicht mehr zulassen, weil ein vollständiger Protonenübergang zu einem der Sauerstoffatome unter Ausbildung einer koordinativen Bindung erfolgen müßte, wie er z.B. bei Alkoholen und Phenol der Fall ist; $K_{E\text{Phenol}} = 10^{-9,9}$.

innerhalb der Meßgenauigkeit gleich, wohingegen das Keto-Enol-Gleichgewicht erheblichen Schwankungen unterliegt.

Dieses Ergebnis führte zu Zweifeln an der Verwendbarkeit der Stabilitätsmessungen in Fällen, wo über die Lage des Keto-Enol-Gleichgewichtes keine oder nur unzulängliche Angaben gemacht werden können. Doch zeigt eine genaue Berücksichtigung des Informationsinhaltes der gemessenen Größe von K_D , daß auch ohne genaue Kenntnis der beiden Größen K_K und K_E die Berechnung der Stabilitätskonstanten mit Hilfe der Gleichung 28 zulässig ist.

Gleichung 33 läßt sich zu folgendem Ausdruck umformen:

$$[A^-] = \frac{K_E \cdot K_K \cdot [AK]}{[H^+]} \quad (36)$$

Für die gesamte Chelatmenge gilt unter Berücksichtigung der Konzentration der Ketoform (siehe Gleichung 19)

$$T_C = [AK] + [AE] + [A^-] + [L] \quad (37)$$

mit 32 folgt:

$$T_C = [AK] \cdot (1 + K_K) + [L] + [A^-]$$

Da $[A^-]$ sehr klein ist, kann dieses Glied vernachlässigt werden. Man erhält:

$$[AK] = \frac{T_C - [L]}{1 + K_K} \quad (38)$$

Mit diesem Ausdruck geht die Gleichung 36 über in

$$[A^-] = \frac{T_C - [L]}{[H^+]} \cdot \frac{K_E \cdot K_K}{(1 + K_K)} \quad (39)$$

Es ist leicht zu erkennen, daß der rechte Quotient gemäß Gleichung 35 a mit dem gemessenen Wert K_D identisch ist.

$$[A^-] = \frac{T_C - [L]}{[H^+]} \cdot K_D \quad (\approx 28)$$

Die mit Hilfe der experimentellen Daten ermittelten Stabilitätskonstanten entsprechen somit, unabhängig von der Lage des Keto-Enol-Gleichgewichtes der Enolform, den tatsächlichen Verhältnissen; jedoch mit einem sehr wichtigen Unterschied: Kann, wie das Beispiel Acetylaceton / Acetessigester zeigt, K_E als konstant angesehen werden, so darf nicht, wie es M. Calvin und K.W. Wilson oder L. Wolf und K. Wetzel (48, 12) annahmen, K_D als Maß für die Bindungsstärke des Protons der Enolform betrachtet werden, sondern eher als Maß für die Lage des Keto-Enol-Gleichgewichtes.

3.4 Lage der Keto-Enol-Gleichgewichte

In der Tabelle 9 sind einige nach Gleichung 35a berechnete Enolgehalte für eine Reihe von Acetoacetamiden aufgeführt. Es wurde angenommen, daß die Konstante $K_{E(H_2O)} = 10^{-8,08}$, wie sie für Acetylaceton und Acetessigester berechnet wurde, auch innerhalb der Acetoacetamide Gültigkeit hat. Um den Lösungsmiteleinfluß innerhalb dieser Stoffklasse zu demonstrieren, sind ebenfalls die Werte für 50% Dioxan aufgeführt. Die diesen Rechnungen zugrunde liegende Dissoziationskonstante $K_{E(Diox.)} = 10^{-9,38}$ wurde unter der Annahme berechnet, daß der Enolanteil für Acetessigester in 50%iger Dioxanlösung den gleichen Betrag hat wie in 50%igem Methanol (Tab.7). Wie man sieht, treten hohe Enolgehalte nur bei solchen Verbindungen auf, bei denen sich die Enolform besonders stabilisieren kann. So kann z.B. für das Acetoacet-p-nitranilid folgende mesomere Grenzformel gezeichnet werden:

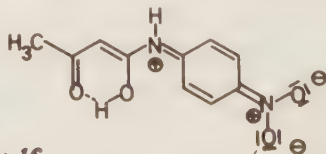


Abb: 16

Tab. 9: Enolgehalte in % der Acetoacetamide in Wasser und 50% Dioxan

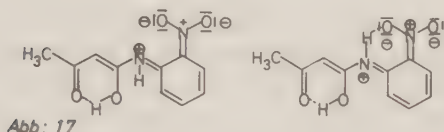
Nr.	V e r b i n d u n g	pK _D 0%	pK _D 50%	% En. 0%	% En. 50%
1	N(CH ₃) ₂	11,92	13,02	1,4.10 ⁻²	2,3.10 ⁻²
2	N(C ₂ H ₅) ₂	11,79	13,00	2,0.10 ⁻²	2,4.10 ⁻²
3	N(C ₃ H ₇) ₂	11,81	13,01	1,8.10 ⁻²	2,3.10 ⁻²
4	N(C ₄ H ₉) ₂	11,85	13,12	1,7.10 ⁻²	1,8.10 ⁻²
5	N 	11,78	12,96	2,0.10 ⁻²	2,6.10 ⁻²
6	N 	11,91	13,08	1,5.10 ⁻²	2,0.10 ⁻²
7	Anilid	10,34	10,84	5,5.10 ⁻¹	3,47
8	o-Toluidid	9,65	10,38	2,7	10,0
10	p-Toluidid	10,52	11,09	3,2.10 ⁻¹	1,95
9	m-Toluidid	10,30	11,04	6,0.10 ⁻¹	2,20
11	o-Cl-anilid	9,53	9,96	3,5	25,0
12	m-Cl-anilid	9,98	10,55	1,25	6,75
13	p-Cl-anilid	9,92	10,66	1,45	5,25
19	o-Anisidid	9,89	10,71	1,55	4,67
20	m-Anisidid	10,14	10,88	0,87	3,16
21	p-Anisidid	10,42	11,17	0,43	1,62
22	o-Nitroanilid	8,71	9,59	12,0	61,5
23	m-Nitroanilid	9,72	10,25	2,29	13,5
24	p-Nitroanilid	9,30	9,72	6,9	45,6
25	o-, p-Anisidid	10,04	11,02	1,1	2,29

Fortsetzung S. 44

Tab. 9: Fortsetzung

Nr.	V e r b i n d u n g	pK _D 0%	pK _D 50%	% En. 0%	% En. 50%
26	o-, m-Anisidid	9,69	10,52	2,45	7,24
27	$\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{H}}{\text{N}}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$	8,40	8,90	48	~100
28	Benzylamid	10,36	11,46	0,19	0,83
	Acetylaceton	8,90	9,66	15,5	60,0
	Acetessigester	10,50	11,20	0,38	1,52

Ein auffallend hoher Enolgehalt wird aufgrund der Berechnungen dem Acetoacet-o-nitroanilid zugeordnet, welches sich ebenfalls durch eine besondere Mesomerie auszeichnet:



Hinzu kommt, daß die o-Nitrogruppe zusätzlich zur Ausbildung von H-Brücken neigt.

Die Möglichkeit einer Assoziation kann auch beim o-Toluidid, o-Anisidid und o-Chloranilid für den höheren Enolgehalt verantwortlich gemacht werden. Beim 1-Chloracetoacet-o-toluidid kann weder diese Art der Mesomerie noch eine besondere Möglichkeit zur Wasserstoffbrückenbildung als Erklärung für den hohen Enolgehalt dienen. Hier wirkt sich der besonders starke induktive Effekt stabilisierend auf die Enolform aus,

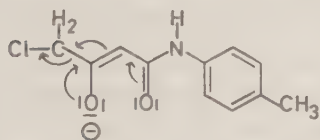


Abb: 18

derart, daß die Enolform besonders in der Lage ist, dem Elektronenzug des Chloratoms nachzugeben. Sicherlich wird in diesem Fall auch die O-H-Bindung geschwächt, jedoch entspricht

der gefundene Enolanteil durchaus den Erwartungen, wenn man bedenkt, daß Trifluoracetylaceton (66) selbst in wäßriger Lösung nahezu vollständig enolisiert ist.

3.5 Der Einfluß des Dioxangehaltes auf die Stabilität der Kupferchelate

Allgemein kann festgestellt werden, daß mit steigendem Dioxangehalt die Stabilität der Kupferkomplexe zunimmt (67). Dieses kann in eindeutiger Weise durch eine Änderung der Polarität des Lösungsmittels erklärt werden. Zusätzlich muß sich eine Abnahme der Solvation stabilisierend auswirken. Nimmt man für die Bindungskräfte im Chelatring rein polare Kräfte an, so dürfte für diesen Fall eine Änderung der Dielektrizität des Lösungsmittels den größten Einfluß ausüben. Mit steigendem kovalenten Bindungsanteil würde man einen geringeren Einfluß erwarten. In Abbildung 19 ist der Einfluß des Dioxangehaltes auf die Stabilität der einzelnen stufenweise entstehenden Spezies Cu A^+ und Cu A_2 sowie für die Bruttoreaktion $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{ A} \rightleftharpoons \text{CuA}_2$ wiedergegeben. Wie man sieht, liegen die gemessenen Werte in guter Genauigkeit auf einer Geraden, so daß auch hier eine lineare Extrapolation auf eine rein wäßrige Lösung zulässig erscheint.*

Ebenfalls ist ersichtlich, daß die Bildung der ersten Stufe trotz der größeren Stabilität (geringere Dissoziation) einem größeren Lösungsmiteleinfluß unterliegt als es bei der zweiten Stufe der Fall ist. Hieraus darf nach obigen Überlegungen geschlossen werden, daß der im zweiten Reaktionsschritt an der Bildung des neutralen Chelats beteiligte Ligand durch geringere polare bzw. stärkere kovalente Kräfte gebunden wird.

* Bei Komplexen, deren Ligand selbst in Wasser in bemerkenswerter Weise enolisiert ist, treten auch hier größere Abweichungen von der Linearität auf. (Acetylaceton, p-Nitroanilid)

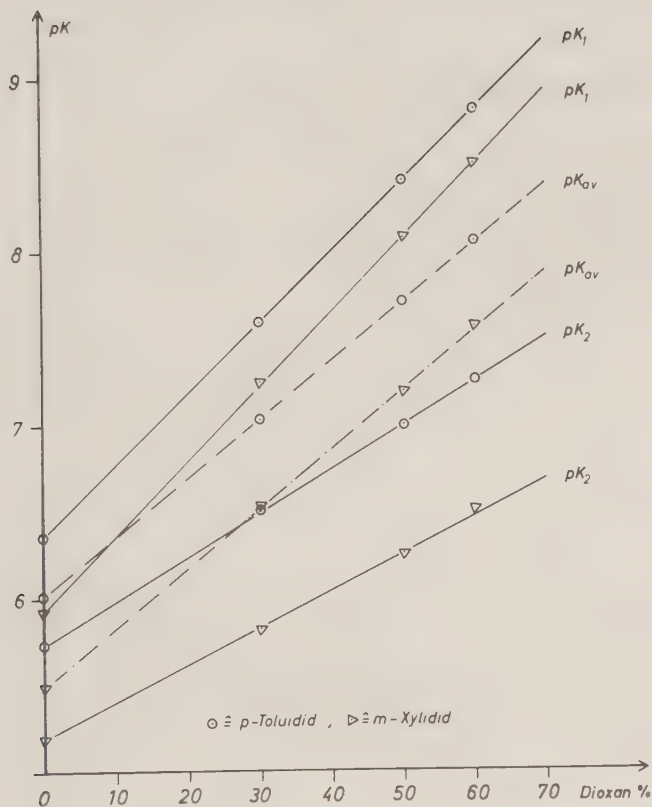


Abb. 19: Abhängigkeit der Stabilität vom Dioxangehalt

Eine Interpretation des unterschiedlichen Lösungsmittel-
einflusses bei den verschiedenen Liganden im Hinblick auf
den kovalenten bzw. polaren Bindungsanteil scheint nicht
möglich zu sein, da nicht nur die unterschiedliche Einwir-
kung der Lösungsmittelmoleküle auf die Stabilität der

Komplexe berücksichtigt werden müßte, sondern auch das in Abb. 15 dargestellte Verhalten der Komplexbildner.

3.6 Der Einfluß der verschiedenen Substituenten

3.6.1 Aliphatische Substituenten am Amidstickstoff

In der Reihe der untersuchten aliphatisch bzw. cycloaliphatisch substituierten Acetoacetamide (Gruppe I) wurde für die Kupferchelate dieser Verbindungen folgende Abstufung der Stabilitäten gefunden:

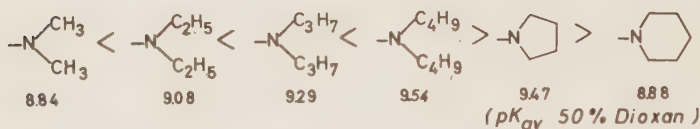


Abb: 20

Mit steigender Kettenlänge des Alkylrestes nimmt die Stabilität des Kupferchelates gleichmäßig zu. Um diesen Einfluß zu verstehen, sei angenommen, daß der Bindungszustand der Acetoacetamid-Komplexe mit Resonanzhybriden der durch die Chelatresonanz und die Amidresonanz gegebenen Grenzformen I, II und III beschrieben werden kann.

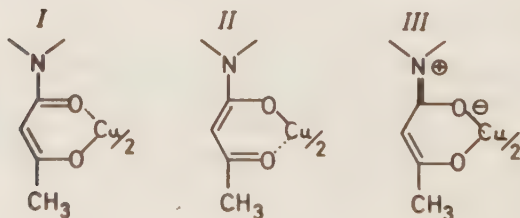


Abb: 21

Die gegenseitige Störung der beiden Resonanzsysteme kommt im Strukturbild dadurch zum Ausdruck, daß die nach der Kombinatorik mögliche Resonanzform IV mit der Vierwertigkeit des Kohlenstoffs nicht verträglich ist. Vergleicht

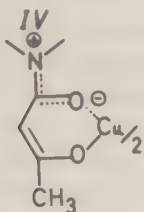


Abb: 22

man nun die unter gleichen Bedingungen ermittelten Stabilitäten der Kupferchelate des Acetylacetons (48) und des Acetessigsäure-äthylesters (48) mit der gemessenen Stabilität der Acetoacetaldehydalkylamide, so zeigt sich, daß letztere von der Größenordnung des

Kupferacetylacetonates sind, bei

welchem im Gegensatz zum Kupferchelate des Acetessigsäureesters (48) keine Störung der Chelatresonanz durch ein zweites Resonanzsystem vorliegt.

Cu-Acetylacetonat
pK_{av} 50% Dioxan

Cu-Ac-ac-amid
pK_{av} 50% Dioxan

Cu-Ac-ac-ester
pK_{av} 50% Dioxan

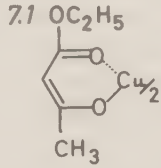
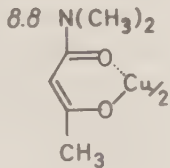
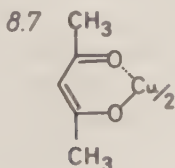


Abb: 23

So dürfte bei den Metallchelaten der Acetoacetaldehydalkylamide die Grenzform III mit steigender Kettenlänge des Alkylrestes mehr und mehr in den Hintergrund treten (68), so daß die Stabilität in positiver Weise durch den induktiven Effekt der NR₂-Gruppe beeinflusst werden kann. Das bedingt eine normale Hybridisierung des Amidstickstoffs wie im NH₃-Molekül bzw. eine Aufhebung des Doppelbindungscharakters der

C-N-Bindung, wodurch eine freie Drehbarkeit der NR_2 -Gruppe ermöglicht wird. Die hohe Löslichkeit der Kupferchelate in organischen Lösungsmitteln wie Chloroform, Äther und Benzol weist ebenfalls auf einen unpolaren Bindungszustand hin.

Die auffallend hohe Stabilität des Cu-Acetoacetylpyrrolidids steht scheinbar im Widerspruch zur relativ geringen Stabilität des Cu-Acetoacetylpipepidids. Dieses Verhalten kann in der besonderen Gestalt des cycloaliphatischen Restes eine Erklärung finden. Im Gegensatz zum Piperidin ist der fünf-gliedrige Ring des Pyrrolidins eben, d.h. relativ spannungs-frei gebaut, so daß der induktive Effekt der Methylengruppen in vollem Maße wirksam wird.

Wie die Überlegungen zeigen, besteht also ein direkter Zusammenhang der Stabilität mit der Elektronendichte am Amidstickstoff. Als Maß dafür kann die Basizität des freien Amins dienen. Abbildung 24 zeigt, daß tatsächlich eine lineare Beziehung zwischen der Stabilität der Cu-Chelate und den der Literatur (69) entnommenen Basizitäten der aliphatischen Amine besteht.

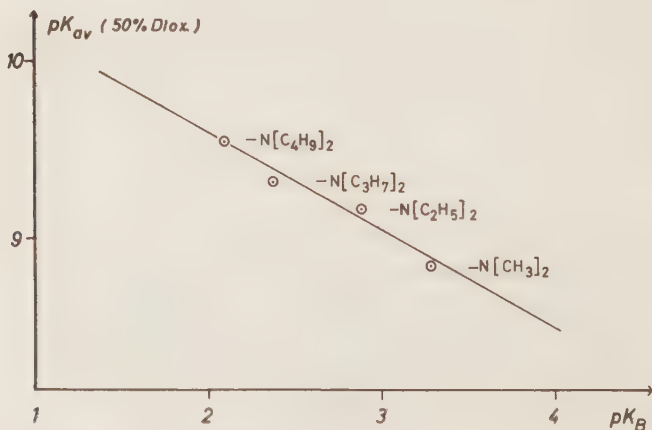


Abb. 24: Abhängigkeit der Stabilität von der Basizität der Aminkomponente

3.6.2 Alicyclische Substituenten

Das Acetoacetanilid kann in einfacher und übersichtlicher Weise durch geeignete Gruppen am Phenylring substituiert werden. (Eine Übersicht der verschiedenen Substituenten bietet Tabelle 2, Kap. 2.2) Eine große Zahl der somit möglichen Arylamide wurde in dieser Arbeit auf ihr komplex-chemisches Verhalten untersucht. Je nach Art und Stellung des Substituenten am Phenylrest sollte ein bestimmter Einfluß auf die Stabilität des Chelates meßbar sein, der Rückschlüsse auf die verschiedenen stabilitätsbestimmenden Faktoren wie mesomere, induktive und sterische Effekte zuläßt. Wie schon in Kap. 3.4 angedeutet wurde, scheint diesen Effekten auch für die Stabilität der Enolform große Bedeutung zuzukommen, denn es darf angenommen werden, daß ein höherer Enolgehalt für die energetisch günstigere Molekülform des Enolisierungsproduktes spricht. Somit sind gewisse Beziehungen zwischen der Stabilität der Enolform und des Metallchelates zu erwarten. Auf einen solchen Zusammenhang wiesen schon frühere Autoren hin (12,13,48), jedoch unter dem Gesichtspunkt, daß der gemessene K_D -Wert ein grobes Maß für die Dissoziation der Enolform ist. Diese Hypothese kann, wie in Kap. 3.3 gezeigt wurde, auf keinen Fall für β -Diketone gelten, die nur in geringem Grade enolisiert sind. Eine Bindungsverfestigung, wie sie sich aus einer Dissoziationskonstanten von ca. 10^{-9} bis 10^{-10} abschätzen läßt, müßte zu einer großen Unsymmetrie der O-H...O-Brücke führen (siehe Anmerkung S. 40), wie es am Beispiel des Resorcins mit Hilfe der Neutronenbeugung (70) untersucht wurde, die eine direkte Lokalisierung der Wasserstoffatome zuläßt. So konnte ermittelt werden, daß das Wasserstoffatom in der Brücke, deren O...O-Abstand 2,69 - 2,75 Å beträgt, nur 1,02 Å vom nächsten Sauerstoff entfernt ist (71). Ebenfalls müßten bei einer entsprechend starken O-H-Bindung im Frequenzbereich der OH-Valenzschwingungen bei ca. 3500 cm^{-1}

und ebenso im Bereich der ersten Oberschwingung bei ca. 7000 cm^{-1} entsprechende Absorptionsbanden gefunden werden. In vielen Beispielen chelatisierter Wasserstoffbrücken fehlen jedoch diese Absorptionsbanden. So ist also eine Bindungsverfestigung über das angegebene Maß $K_E \sim 10^{-8}$ bis 10^{-9} sehr unwahrscheinlich, da sie weder auf Chelatringresonanz (welche überdies nur unter Besetzung von "L-Bahnen" des Brückenwasserstoffs möglich wäre) noch auf einen Entropie-Effekt zurückzuführen ist. Es scheint damit der Abnahme einer Dissoziation des Protons eines Enols eine gewisse Grenze gesetzt zu sein, die beim Acetylaceton und beim Acetessigester mit einer Dissoziationskonstanten von $K_E = 10^{-8,08}$ für eine wäßrige Lösung erreicht ist. Mit dieser Annahme wird der gemessene K_D -Wert zu einem direkten Maß für den Enolgehalt einer Lösung des entsprechenden β -Diketons (Tab. 9).

3.6.2.1 Abhängigkeit der Stabilität von der Lage des Keto-Enol-Gleichgewichtes

Tatsächlich wird eine lineare Beziehung zwischen der Stabilität der Kupferchelate und der Enolkonzentration gefunden. Das Interessante ist, daß sich diese Linearität von dem einen Extrem des Acetoacetdimethylamids bis zu dem anderen, dem Acetoacet-p-nitroanilid, erstreckt (Abb. 25). Dieser Darstellung (Abb. 25) sind schon wesentliche Faktoren, die auf die Stabilität der Chelate dieser Stoffgruppe Einfluß ausüben, zu entnehmen:

- 1) Mit steigendem Enolgehalt ist eine Abnahme der Stabilität verbunden;
- 2) Ortho-Substituenten am Phenylrest wirken in verstärktem Maße stabilitätserniedrigend, ebenso - aber weniger ausgeprägt - verhalten sich Substituenten in meta-Stellung.

Es sei zunächst nur auf Punkt 1) eingegangen. Wie in Kapitel 3.4 ausgeführt wurde, bewirken mesomere, induktive und sterische Effekte einen unterschiedlichen Einfluß auf die Stabilität der Enolform, welcher sich in erster Linie durch eine Verschiebung des Keto-Enol- Gleichgewichts ausdrückt.

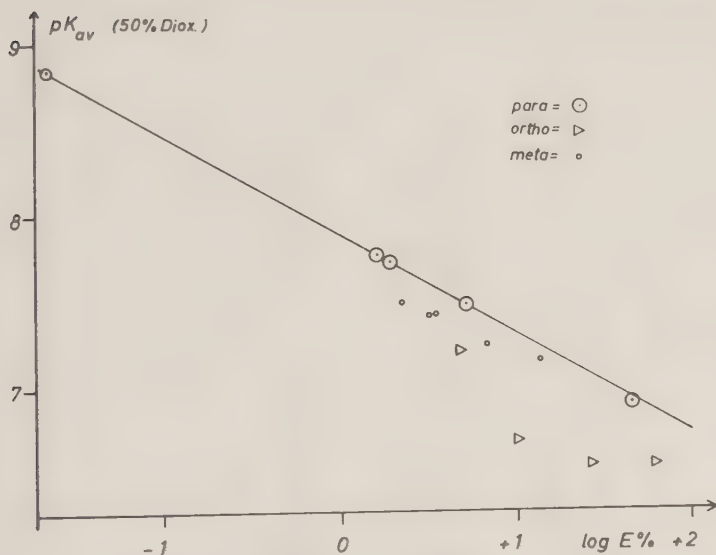


Abb. 25: Abhängigkeit der Stabilität vom Enolgehalt (K_D)

Aufgrund der unterschiedlichen Reichweite von mesomeren und induktiven Effekten sollte ein M-Substituent bei einer Konjugation sich über mehrere Atome hinweg stark auswirken können, während induktive Effekte nur in unmittelbarer

Nachbarschaft zum Reaktionszentrum wirksam werden sollten. Betrachtet man, wie es allgemein üblich ist, das Enol als Wasserstoffchelate, so läßt sich der Bindungszustand des Metall- bzw. Wasserstoffions im Gefüge des Chelatringes zunächst als Resonanz-Hybrid der Grenzformen in Abbildung 26 beschreiben.

Eine Berücksichtigung des aromatischen Systems zeigt, daß das gesamte Molekül zu einem durchgehenden Konjugationssystem fähig ist, wodurch ebenfalls ein großer Energiegewinn zu erwarten ist.

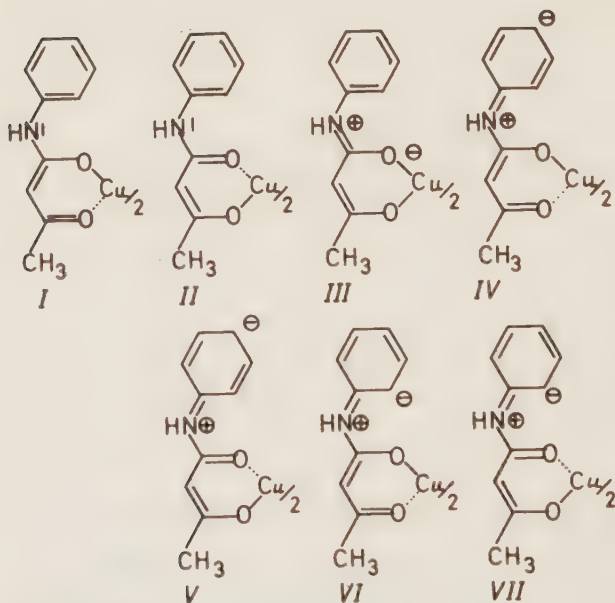


Abb: 26

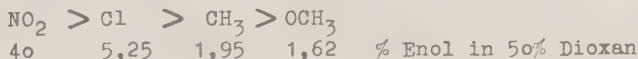
Es ist leicht zu erkennen, daß ein M-Substituent ($-\text{NO}_2$, $-\text{Cl}$) in para- und ortho-Stellung einen großen Einfluß ausüben muß.

Für die Wasserstoffchelate spielt erfahrungsgemäß in Übereinstimmung mit theoretischen Überlegungen die Resonanz im Chelatringssystem eine untergeordnete Rolle, so daß Störungen der H-Chelatresonanz durch andere Resonanzsysteme sich nicht in dem Maße schwächend auswirken können, wie sich ein Resonanzgewinn, ausgedrückt durch die Grenzformen IV - VII, positiv für die Stabilität des gesamten Moleküls und damit für die Enolform auswirken muß. Anders liegen die Verhältnisse beim Kupferchelate, für dessen Stabilität die Chelatresonanz einen erheblichen Beitrag zu leisten vermag. Eine wachsende Beteiligung der mesomeren Grenzformen III - VII müßte sich in verstärktem Maße störend auf die Metallchelatesonanz auswirken und zu einer Schwächung des Ringsystems führen. Damit müßte einer Abstufung des Substituenten nach der Stärke seines Mesomerie-Effektes der Anteil der Enolform parallel und die Stabilität des Kupferchelates in entgegengerichtetem Sinn verlaufen.

Der mesomere Einfluß der Substituenten zeigt folgende Abstufung für die in p-Stellung substituierten Liganden:



Für die Stabilität der Enolform wurde gefunden:



Die Kupferchelate zeigen die umgekehrte Reihenfolge der Stabilität:



3.6.2.2 Untersuchung des Substituenteneinflusses nach der Hammett-Gleichung (72)

Aus dem besonders umfangreichen experimentellen Material über die Substituenteneffekte am Benzolring wurde von L.P. Hammett (73) eine empirische Gleichung abgeleitet, die allgemein für Verbindungen der nebenstehenden Struktur



den Einfluß der Substituenten x auf die Reaktionseigenschaften beliebiger Gruppen y durch spezifische Substituenten-Konstanten quantitativ zu beschreiben versucht.

Die Hammett-Gleichung verknüpft die verschiedensten Reaktionen aromatischer Verbindungen über ihre Gleichgewichtskonstanten K mit der entsprechenden Gleichgewichtskonstanten der unsubstituierten Verbindung K_0 durch die folgende Beziehung:

$$\log K - \log K_0 = \rho \cdot \sigma \quad (40)$$

worin σ Substituentenkonstanten (74) sind, die in erster Linie nicht von der Art des Reaktionszentrums y oder vom Reaktionstyp, sondern nur von der Art des Substituenten x und seiner Stellung am aromatischen Ring abhängen. Der Proportionalitätsfaktor ρ wird als Reaktionskonstante bezeichnet, die von der Natur des Reaktionszentrums y und von der Art und der Bedingung der Reaktion abhängt. Damit liegt es nahe, den Substituenteneinfluß innerhalb der Stoffgruppe der Acetoacetarylamide sowohl hinsichtlich der Lage des Keto-Enol-Gleichgewichtes als auch der Stabilität der entsprechenden Kupferchelate nach obiger Gesetzmäßigkeit zu prüfen, zumal aufgrund theoretischer Betrachtungen von H.A. Staab (75) die Reaktionskonstante ρ wichtige Aussagen über den Reaktionsmechanismus zuläßt. So ist z.B. die Größe von ρ ein Maß für die Empfindlichkeit eines Gleichgewichtes gegenüber Änderungen der Elektronendichte des Substituenten y .

Aus der gegebenen Vorzeichendefinition der tabellierten (76) ρ Konstanten geht hervor, daß eine positive Reaktionskonstante ρ anzeigt, daß die Reaktion durch eine Verminderung der Elektronendichte an der Stelle y erleichtert wird, wohingegen ein negatives Vorzeichen angibt, daß eine Verminderung der Elektronendichte von y die Reaktion erschwert.

Die Abb. 28 gibt die graphische Darstellung der Hammett-Gleichung für die ermittelten Konstanten des Keto-Enol-Gleichgewichtes der in para- und meta-Stellung substituierten Acetoacetarylamide für eine rein wäßrige Lösung wieder. Wie man sieht, wird in guter Näherung eine lineare Beziehung gefunden. Die Reaktionskonstante ρ hat für diese Gleichgewichte den Wert +0,80. Hieraus folgt gemäß dem oben angeführten, daß eine Verminderung der Elektronendichte am Stickstoffatom das Keto-Enol-Gleichgewicht zugunsten der Enolform verschiebt. Dies ist am eindrucksvollsten am Beispiel des Acetoacet-p-nitranilids zu demonstrieren.

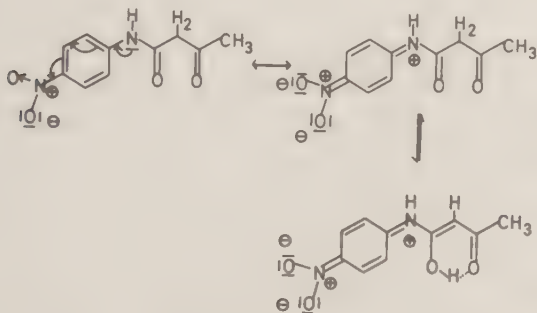


Abb: 27

Damit dürfte aufgrund des großen Einflusses der Nitrogruppe die Energiedifferenz zwischen Keto- und Enolform um einen nicht geringen Teil vermindert sein. Allerdings setzt eine

derartige Betrachtungsweise eine koplanare Anordnung des Stickstoffatoms zum Phenylrest mit einer trigonalen sp^2 Hybridisierung voraus, denn nur so kann das einsame Elektronenpaar eine Wechselwirkung mit dem aromatischen π -Elektronensystem eingehen. Ebenso muß die Nitrogruppe eine entsprechend günstige koplanare Lage zum aromatischen System einnehmen. Eine Verdrehung der Nitrogruppe oder des Phenylringes aus der ebenen Anordnung muß eine einschneidende Änderung bedeuten. (Hierauf sei an späterer Stelle genauer eingegangen).

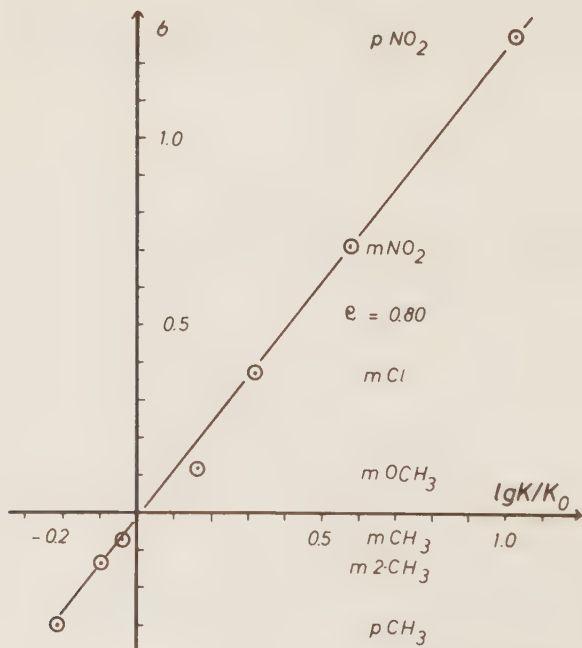


Abb. 28: Zusammenhang zwischen den Hammett- σ -Werten und den K_D -Werten (0% Dioxan)

Im Gegensatz zu dem übersichtlichen Verhalten der Chelatbildner zeigt die Anwendung der Hammett-Gleichung auf die gemessenen Stabilitätskonstanten der Kupferchelate der in para- und meta-Stellung substituierten Acetoacetarylamide eine auffällige Erscheinung. Die in Abb. 29 eingetragenen Werte entsprechen den durch Extrapolation für eine rein wäßrige Lösung ermittelten Stabilitäten. Diese lassen sich nicht durch eine einzige lineare Beziehung miteinander verknüpfen. Überraschend ist jedoch, daß die Punkte sehr exakt auf den Seiten einer Schar von Parallelogrammen liegen, deren Kantenneigung durch $\rho_1 = -0,45$ und $\rho_2 = +0,49$ angegeben werden kann. Hierin muß der Ausdruck zweier entgegengerichteter Wechselwirkungen gesehen werden. Weiterhin ist bemerkenswert, daß die Stabilitätskonstanten K_2 der in para-Stellung substituierten Chelate zur Reaktionskonstanten $\rho_1 = -0,45$ und die Stabilitätskonstanten K_2 der meta-substituierten Chelate der Reaktionskonstanten $\rho_2 = +0,49$ zugeordnet werden können. Immer muß jedoch die Gleichgewichtskonstante der ersten Stufe K_1 $\text{Cu}^{2+} + \text{A}^- \rightleftharpoons \text{CuA}^+$ der Reaktionskonstanten $\rho_2 = +0,49$ zugeordnet werden.

In der Zugehörigkeit der para-Substituenten zur Reaktionskonstanten ρ_1 findet das in Kap. 3.6.2.1 aufgeführte nochmals eine Bestätigung. Durch die wachsende Beteiligung der mesomeren Grenzformen IV und V wird eine Komplexbildung erschwert. Eine Beteiligung der meta-Substituenten an den Grenzformen IV - VII ist aber kaum möglich. Hier können nur die mesomeren Grenzformen I - III in Betracht gezogen werden. Wie das positive Vorzeichen der Reaktionskonstanten angibt, muß jedoch eine Verminderung der Elektronendichte am Amidstickstoff zu einer Stärkung der Komplexbildung beitragen. Dies steht scheinbar mit den Ergebnissen der Cu-Acetoacetylalkylamide (Kap. 3.6.1) im Widerspruch,

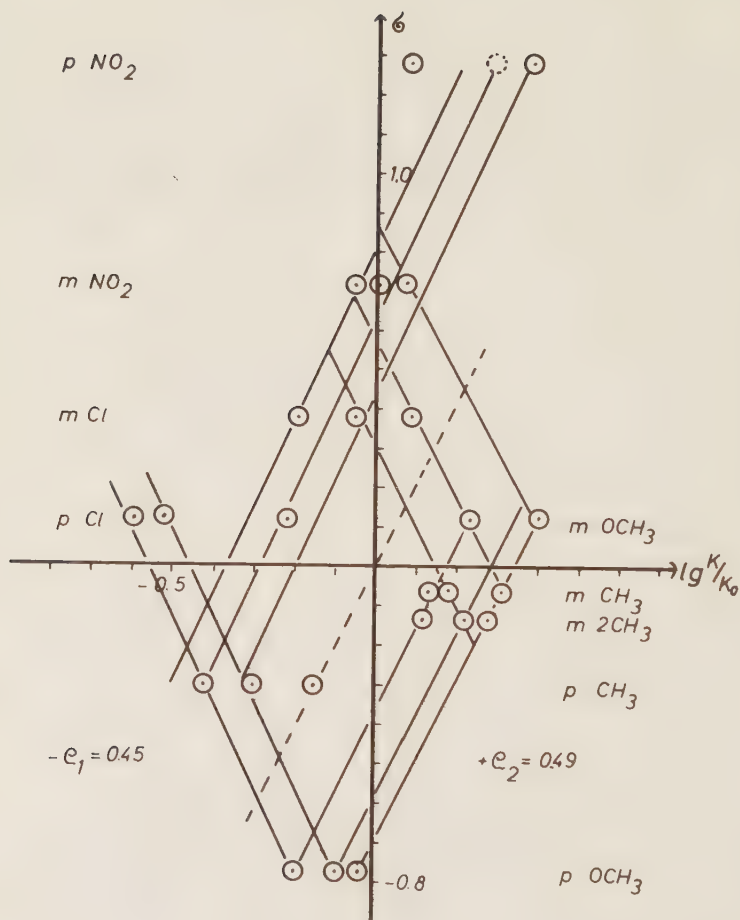


Abb. 29: Zusammenhang zwischen den Hammett- σ -Werten und den gemessenen Stabilitätskonstanten der Kupfer-chelate

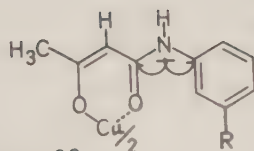


Abb: 30

da in dieser Stoffklasse eine abnehmende Elektronendichte des Amidstickstoffs zu einer Schwächung der Komplexe führen müßte. Jedoch konnte für diese Verbindungen gezeigt werden, daß die Amidresonanz keinen merklichen Einfluß auf die Stabilität ausübt.

Bei den Cu-Acetoacetarylamiden hingegen muß eine stärkere Beteiligung der Grenzform III (Abb. 26) verlangt werden. Sowohl das Sauerstoffatom als auch der Phenylrest streben eine Ladungsverschiebung in ihre Richtung an. Aufgrund der großen Elektronegativität des Sauerstoffatoms dürfte das freie Elektronenpaar des Stickstoffs mehr in dessen Richtung gezogen werden. Mit steigender Elektronegativität des Phenylrestes wird aber eine zunehmende Kompensation der Kräfte erreicht und die Amidresonanz zurückgedrängt (Abb. 30). Damit nimmt die Störung der Chelatresonanz ab, welches die Komplexbildung erleichtert. Der gleiche Effekt muß auch für die para-Substituenten angenommen werden, bei denen sowohl mesomere als auch induktive Effekte wirksam sind. Der störende Einfluß ihres mesomeren Effektes scheint den induktiven Einfluß zu überdecken. Nimmt man an, daß bei den meta-Substituenten nur induktive Kräfte wirksam werden, so sollte sich der Wert von e_1 aus einem mesomeren Anteil e_m und e_2 zusammensetzen. Es gilt:

$$e_1 = e_m + e_2$$

$$e_m = -0,49 - 0,45 = -0,94$$

Der relativ große Wert von $e_m = -0,94$ besagt, daß die Komplexbildung sehr empfindlich auf Störungen durch Mesomerie reagiert. Auffallend ist, daß der Betrag der Reaktionskonstanten für die Lage des Keto-Enol-Gleichgewichtes $e = +0,80$ von der gleichen Größenordnung wie e_m ist, so daß angenommen werden darf, daß dieses Gleichgewicht überwiegend durch

mesomere Effekte bestimmt wird. (Für den induktiven Einfluß ergibt sich $\rho_i = -\rho + \rho_m = -0,14$. Hieraus folgt, daß die Lage des Keto-Enol-Gleichgewichtes nahezu unabhängig ist von den induktiven Substituenten am Phenylring.) (Kap. 3.4) Diese Betrachtungen gelten nur für eine rein wäßrige Lösung.

Mit steigendem Dioxangehalt bleibt das in Abb. 29 wieder-gegebene Bild nicht unverändert. Während der Wert der Reaktionskonstanten ρ_2 , welcher als Maß für den induktiven Substituenteneinfluß angesehen wird, nahezu konstant bleibt, tendiert die Reaktionskonstante ρ_1 (das Maß für induktive und mesomere Substituenteneffekte) stärker zu positiven Werten hin, um schließlich in 60%igem Dioxan den Wert $+0,15$ (in Wasser = $-0,45$) anzunehmen (Abb. 31). Da der induktive Substituenteneinfluß sich nur geringfügig geändert hat (60% Dioxan $\rho_2 = 0,55$, in Wasser = $0,49$), muß der entscheidende Einfluß in einer Abhängigkeit des mesomeren Substituenteneinflusses ρ_m vom Dioxangehalt gesehen werden, dessen Wert aus $\rho_m = \rho_1 - \rho_2 = -0,40$ ($H_2O = -0,94$) errechnet werden kann. Die erhebliche Abnahme des mesomeren Einflusses kann nur darin eine Erklärung finden, daß die stark polaren Grenzformen sich in unpolaren Lösungsmitteln nicht in dem Maße zu stabilisieren vermögen. (Die polare Ketoform ist in unpolaren Lösungsmitteln nicht so stabil wie die unpolare Enolform). Da mit steigendem Dioxangehalt sicher auch eine Dissoziation der Kupferkomplexe erschwert ist, können beide Lösungsmittelleffekte - die Zurückdrängung der Mesomerie und der Dissoziation - zum Verständnis der mit dem Dioxangehalt stark zunehmenden Stabilität der Kupferkomplexe dienen.

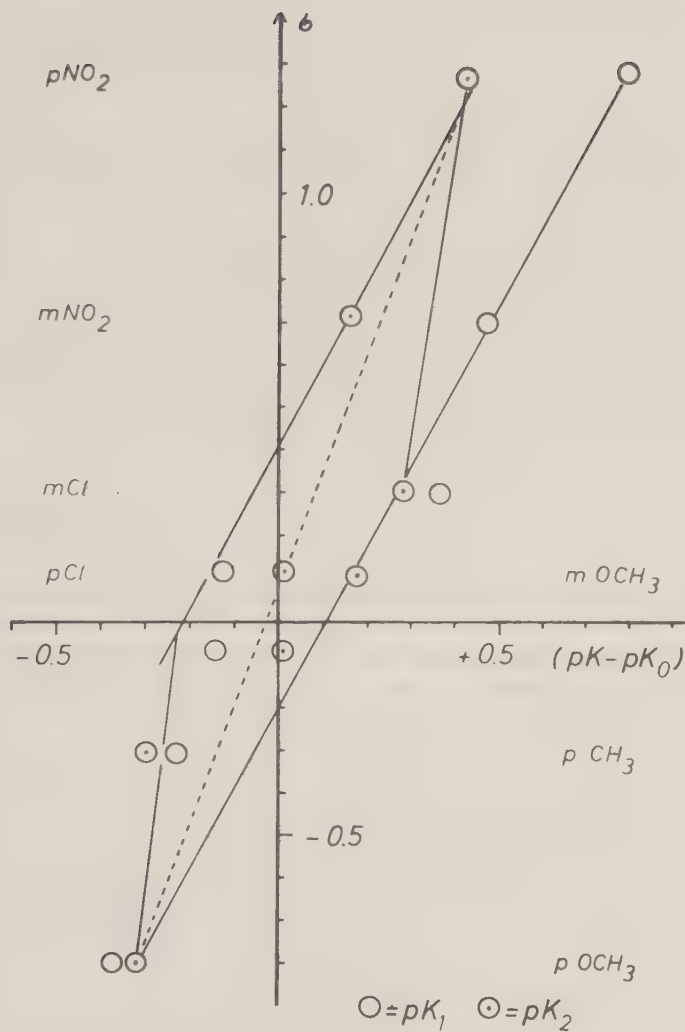


Abb. 31: Zusammenhang zwischen den Hammett- ρ -Werten und den gemessenen Stabilitätskonstanten der Kupferchelate in 60%igem Dioxan

3.6.2.3 Additivität der Effekte

Leider ist die Hammett-Gleichung nur für meta- und para-Substituenten anwendbar, da aus wohl überwiegend sterischen Gründen für eine Substitution in ortho-Stellung die Substituentenkonstanten σ von der näheren Umgebung abhängig sind. Sie wurden deshalb in den Tabellen (75,76) nicht mit angegeben. Jedoch ist eine Erweiterung der Hammett-Gleichung in besonderen Fällen für mehrfach substituierte aromatische Verbindungen möglich (77). Es läßt sich der Substituenteneinfluß auf die Reaktionsgleichgewichte und Reaktionsgeschwindigkeiten als Summe der bei den monosubstituierten Verbindungen gültigen Substituenteneffekte ausdrücken. Die Hammett-Gleichung nimmt dann folgende Gestalt an:

$$\log K - \log K_0 = \rho \sum \sigma \quad (41)$$

Dies sei an einem Beispiel demonstriert: Die Substituentenkonstante der in meta-Stellung befindlichen Methylgruppen beträgt $\sigma = -0,07$. Die Reaktionskonstante ρ kann nach Abb. 29 für eine wäßrige Lösung $\rho_1 = -0,45$ bzw. $\rho_2 = +0,49$ betragen. Unter Verwendung von $pK_2 = 5,30$ (0% Dioxan) des Kupfer-Acetoacetanilids (Tab. 5) kann für das Kupfer-Acetoacet-3,5-dimethylanilid (sym. Xylidid) K_2 nach

$$pK_2(\text{Xylidid}) = \rho \sum \sigma + pK_2(\text{Anilid}) \quad (42)$$

zu $pK_2 = 5,23$ (für $\rho_2 = 0,49$) bzw. $pK_2(\text{xyl}) = 5,34$ (für $\rho_1 = -0,45$) berechnet werden. Der gemessene Wert beträgt $pK_2(\text{Xyl}) = 5,19$. Er stimmt also innerhalb der Meßgenauigkeit mit dem für $\rho_2 = 0,49$ ermittelten Wert überein. Damit ist aber gleichzeitig die Verknüpfung der meta-Substituenten mit ρ_2 zusätzlich demonstriert.

Allerdings ist die Gleichung (41) nur auf wenige Verbindungen anwendbar, da in ihr starke Wechselwirkungen zwischen

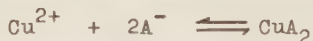
den Substituenten nicht berücksichtigt sind. So kann eine sterische Behinderung mesomerer Effekte sehr leicht zu falschen Ergebnissen führen.

3.6.2.4 Beziehung der Stabilität zu anderen physikalischen Meßgrößen

Wie in Kap. 3.6.2.2 dargelegt wurde, erstreckt sich die Gültigkeit der Hammett-Gleichung auf die unterschiedlichsten chemischen Gleichgewichte. Aus dieser Sicht ist es verständlich, daß auch andere Meßgrößen zur Beschreibung des Stabilitätseinflusses der Substituenten herangezogen werden können. So kann z.B., wie es in Kap. 3.6.1 für die Acetoacetalalkylamide geschah, die Basizität der Aminreste qualitative Zusammenhänge zeigen, da analog der Reaktionskonstanten ρ die Gleichgewichtskonstante K_B der Protonenanlagerungsreaktion einer Base ein grobes Maß für die Elektronendichte am Stickstoffatom ist. Da jedoch in dieses Gleichgewicht auch noch andere Faktoren wie Solvation und sterische Effekte eingehen, kann keine quantitative Aussage erwartet werden. Wie Abb. 32 zeigt, besteht innerhalb einer Gruppe, wie z.B. die Nitraniline, eine angenäherte Linearität zwischen der Basizitätskonstanten K_B (78), gemessen in Wasser, und der mittleren Stabilitätskonstanten K_{av} der Kupferchelate (50% Dioxan). Im allgemeinen bestätigt sich hier ebenfalls das bisher Gesagte. Eine geringere Basizität bedeutet eine verminderte Elektronendichte am Stickstoff und bewirkt somit eine Stabilitätseinbuße, auch im Falle der meta-Substituenten.

Ein sehr exaktes Maß für den Einfluß eines Substituenten in para-Stellung dürfte das Dipolmoment des entsprechenden monosubstituierten Benzolderivates sein, da es unmittelbar angibt, in welchem Ausmaß der Substituent eine Verschiebung der π -Elektronen bewirkt. In Tabelle 10 sind die

Dipolmomente von Nitrobenzol, Chlorbenzol, Toluol und Anisol sowie die Stabilitätskonstante K_2 der Bruttoreaktion



der entsprechenden monosubstituierten Cu-Acetoacetaryl-amide für verschiedene Dioxangehalte aufgeführt.

Tab. 10: Zusammenhang zwischen den Dipolmomenten des Phenylrestes und der Stabilitätskonstanten pK_2 der Kupferchelate für verschiedene Dioxangehalte

Subst.	μ (D)	0% Dioxan			50% Dioxan			60% Dioxan		
		p	m	o	p	m	o	p	m	o
NO ₂	3,97	5,22	5,36	4,2	6,30	6,55	5,85	6,55	6,81	6,16
Cl	1,56	5,90	5,50	4,88	6,80	6,52	5,74	6,96	6,69	5,89
CH ₃	-0,41	5,73	5,12	4,32	6,99	6,65	5,84	7,27	6,96	6,06
OCH ₃	-1,16	5,5	4,91	4,96	6,97	6,49	6,38	7,29	6,79	6,71
H	±0	5,3			6,65			6,97		

Eine Beeinflussung der Stabilität durch elektrostatische Effekte der Substituenten ließe folgende Abstufung erwarten:



Diese Reihenfolge wird jedoch nur angenähert in 60%igem Dioxan gefunden, so daß in dieser Lösungsmittelzusammensetzung überwiegend elektrostatische Bindungskräfte für die Komplexstabilität verantwortlich gemacht werden können. Mit abnehmendem Dioxangehalt durchlaufen die gemessenen Stabilitätskonstanten ein Maximum, das sich zu höheren Dipolmomenten verschiebt. Dies ist ein sicheres Zeichen für eine Wechselwirkung zweier entgegengesetzter Kräfte, derart, daß eine wachsende Elektronendichte an den Sauerstoffatomen zu einer Stabilisierung beiträgt, während die Beteiligung mesomerer, die Chelatresonanz störender Gleichgewichte zu einer Schwächung der Metall-Sauerstoff-Bindung führt. Somit stimmt auch dieses Ergebnis gut mit dem in Kap. 3.6.2.2 Gesagten überein.

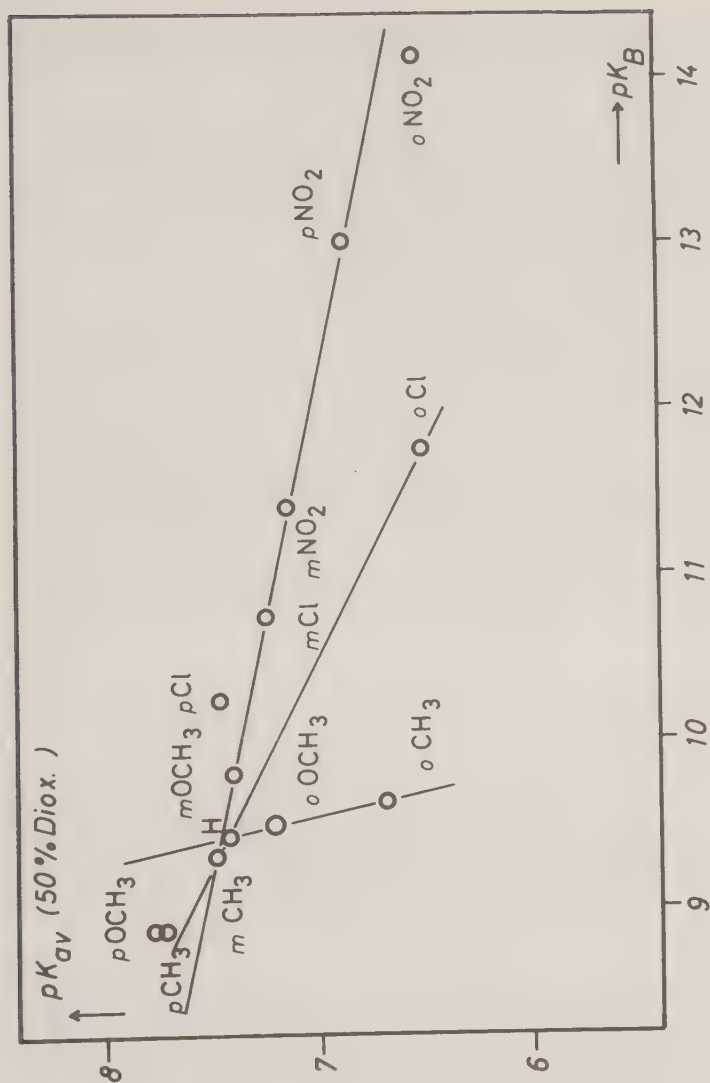
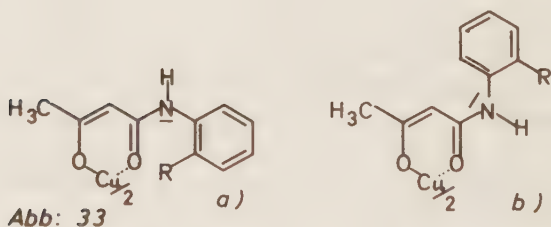


Abb. 32: Zusammenhang zwischen der Basizitätskonstanten K_B des freien Amins, gemessen in Wasser, und der mittleren Stabilitätskonstanten K_{av} der Kupferchelate in 50%igem Dioxan

3.6.2.5 Auswirkung sterischer Effekte auf die Stabilitätskonstanten

Im allgemeinen sollte aus der Sicht der mesomeren und induktiven Effekte kein großer Unterschied zwischen ortho- und para-Substituenten bestehen. Dennoch mußte bisher eine Berücksichtigung der Meßergebnisse hintanstellen, da sie sich aufgrund des "Orthoeffektes" nicht in die Reihe der meta- und para-Substituenten einfügen.

Wie in Kap. 3.6.2 schon erwähnt wurde, bewirkt eine Substitution in ortho-Stellung in der Reihe der Kupfer-Acetoacetylarnide generell eine Verminderung der Stabilität gegenüber der unsubstituierten Verbindung. Es konnte ebenfalls festgestellt werden, daß der Effekt in allen Fällen einen Stabilitätsverlust auch gegenüber der entsprechenden para- bzw. meta-substituierten Verbindung hervorruft. In erster Näherung muß für diesen negativen Einfluß der ortho-Substituenten ihre räumliche Ausdehnung verantwortlich gemacht werden. Anhand der Abbildung 33 ist ersichtlich, daß nur in



Form a eine direkte Behinderung der Metall-Sauerstoff-Bindung zu erwarten ist, während sich der Substituent R nach b in genügender Entfernung von dem Chelatring befinden sollte. Die Form b zeichnet sich jedoch durch einen energetisch

ungünstigen sperrigen Bau aus, so daß der Form a eine gewisse Bevorzugung zukommen sollte. Allerdings setzt diese Betrachtung eine freie Beweglichkeit des Phenyl- bzw. Anilinrestes um die C-N-Achse voraus. Dies ist jedoch nach den bisherigen Kenntnissen nicht mehr anzunehmen, da sowohl das Verhalten der Stabilitäten der Kupfer-Chelate vieler meta- und para-substituierter Verbindungen als auch der gemessene K_D -Wert des freien Chelatbildners auf eine vielfältige, den ganzen Liganden erfassende Mesomerie hinweisen. Hiernach müssen auch für die ortho-Substituenten die mesomeren Grenzformen I - VII berücksichtigt werden.

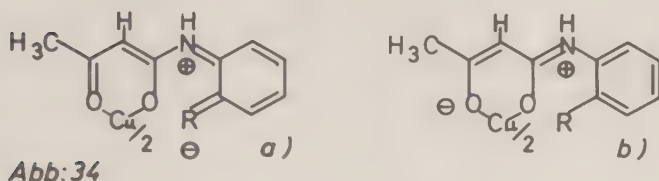


Abb. 34 veranschaulicht, wie eine Beteiligung des Systems an mesomeren Grenzformen wie III - VII auf das gesamte Gebilde versteifend einwirken muß, wodurch neben einer Verkürzung der C-N-Bindungslänge eine Aufhebung der freien Beweglichkeit nach Abb. 33 hervorgerufen werden kann.

R.B. Corey (79,80) und Mitarbeiter fanden durch Röntgenstrukturanalyse, daß bei allen Verbindungen mit der Säureamidgruppe $R - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - N - R$ der C-N-Abstand mit $1,32 \text{ \AA}$ sehr

viel kleiner ist als bei einer normalen C-N-Einfachbindung ($1,47$). Eine Beteiligung des π -Elektronensystems des aromatischen Restes kann jedoch nur bei einer weitgehenden Einebnung der Ringsysteme einschließlich der Amidgruppe erfolgen.

Die Wirkung des ortho-Substituenten kann nun darin bestehen, daß er den Phenylrest aus der koplanaren Anordnung zum

System herausdreht und somit eine weitere Beteiligung an den mesomeren Grenzformen IV - VII vermindert. Mit einer Behinderung der äußeren Resonanz müßte jedoch nach Kap. 3.6.2.2 ein gewisser Stabilitätsgewinn verbunden sein. Weiterhin kann durch einen geeigneten ortho-Substituenten eine zusätzliche Koordination möglich werden, welches jedoch die Bildung eines 7-gliedrigen Ringes bedingen würde. Auch sterische Gründe sprechen gegen diese Annahme.

Tab. 11: pK_{av} -Werte für ortho- und para-substituierte Kupfer-Acetoacetarylamide in 50%igem Dioxan

	o-CH ₃	p-CH ₃	o-OCH ₃	p-OCH ₃	o-Cl	p-Cl	o-NO ₂	p-NO ₂	H
pK_1	7,62	8,42	7,99	8,51	7,28	8,11	7,25	7,49	
pK_2	5,84	6,99	6,38	7,97	5,74	6,80	5,85	6,30	
pK_{av}	6,69	7,73	7,21	7,77	6,53	7,48	6,55	6,80	7,43

In der Tabelle 11 sind die Stabilitätskonstanten der ortho- und para-substituierten Kupferchelate zusammengestellt. Der "Orthoeffekt" kann einen beträchtlichen Stabilitätsverlust bewirken, der über eine Zehnerpotenz betragen kann. Für die Methylgruppe beträgt $pK_{2(p)} - pK_{2(o)} = 1,15$. Ähnlich groß ist der Effekt bei der Chlor-Substitution ($\Delta pK_2 = 1,06$). Auffallend gering ist demgegenüber der Unterschied zwischen ortho- und para-Substitution bei der Methoxy- und Nitrogruppe ($\Delta pK_2 = 0,59$ bzw. $0,45$), obwohl aufgrund der größeren räumlichen Ausdehnung ein gegenüber der Methylgruppe größerer Effekt erwartet wurde. Offensichtlich bewirkt in diesen beiden Fällen die Behinderung der sicherlich stark beteiligten Resonanz im Sinne der Grenzformen VI und VII eine teilweise Kompensation des sterischen Effektes. Nach H.A. Staab (81) bedeutet eine Verdrehung der durch den teilweisen Doppelbindungscharakter eingeebneten Amidgruppe um 10° einen Energieaufwand von ca. 1 kcal/Mol. Ein Teil dieses Energiebetrages dürfte durch einen Resonanzgewinn im Chelat-

ring ausgeglichen werden können. Jedoch ist sowohl die Nitro- als auch die Methoxygruppe aufgrund der freien Elektronenpaare zu einer Koordination mit dem Metall fähig (Abb. 35).

Das Proton der Amidgruppe ist zu einer Assoziation mit diesen Gruppen nach Abb. 35 in der Lage. Dies müßte ebenfalls einen Energiegewinn ergeben.

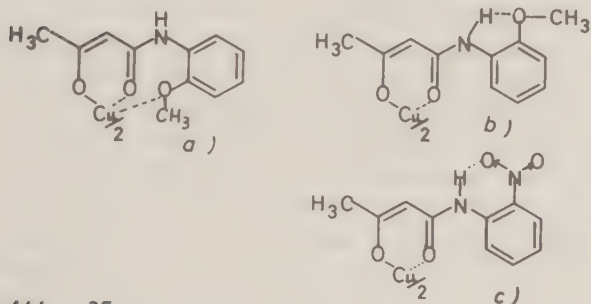


Abb: 35

Wie Versuche an Kalottenmodellen zeigen, ist eine Koordination der Form a (Abb. 35) aus räumlichen Gründen nicht möglich, da die Beweglichkeit des Phenylringes im Metallkomplex bei planarer Anordnung der Chelatringe zu gering ist. Jedoch sind Assoziationen des Amidprotons mit geeigneten ortho-Substituenten (Abb. 35: b und c) höchst wahrscheinlich. Vielleicht erklärt das Strukturbild c die geringe Differenz der Stabilitäten von Cu-Acetoacet-o- bzw. -p-nitroanilid ($\Delta pK_1 = 0,24$), da auch bei dieser Anordnung sich die Mesomerie über das gesamte Molekül zu erstrecken vermag.

3.6.2.6 Auswirkung des sterischen Effektes auf die N-H-Valenzschwingung im IR

Bei allen diesen Betrachtungen nimmt das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms eine zentrale Stellung ein^{*}. Seine Beteiligung an den verschiedensten mesomeren Gleichgewichten kann nicht ohne Einfluß auf die Bindung des Amidprotons bleiben. Eine partielle positive Ladung des Stickstoffatoms würde eine Schwächung der N-H-Bindung bedingen, wohingegen das freie beanspruchte Elektronenpaar zu einer Bindungsstärkung beitragen müßte. Tatsächlich zeigen die IR-Schwingungsspektren ein auffälliges Verhalten der N-H-Valenzschwingungen der in ortho-Stellung substituierten Kupferchelate gegenüber einer entsprechenden para-Substitution^{**}. In allen Fällen einer ortho-Substitution mit Ausnahme der Nitroverbindung wird eine Verschiebung zu höheren Frequenzen gefunden, welches auf eine Bindungsverfestigung hinweist. Hinzu kommt, daß die immer sehr scharf ausgeprägten Banden Assoziationen des Amidprotons mit anderen Gruppen unwahrscheinlich machen (Abb. 37). Es muß angenommen werden, daß das Amidproton im Metallkomplex^{***} durch den besonderen Bau des gesamten Moleküls stark abgeschirmt ist, wodurch zwischenmolekulare Wechselwirkungen der NH-Gruppe verhindert sind. Damit ist auch die aufgeführte Ähnlichkeit der Festkörperspektren mit den Spektren der Lösungen zu verstehen. Andererseits liefert diese Tatsache eine gewisse Berechtigung,

* Die Abhängigkeit der Stabilität von der Elektronendichte am Stickstoffatom zeigte sich schon bei der Beziehung zur Basizität des Amins, Dipolmoment und Hammett-Gleichung.

** Die IR-Spektren wurden an KJ-Preßlingen vorgenommen, da die unterschiedliche Löslichkeit der Kupfer-Chelate nur in wenigen Fällen die Aufnahme von Spektren in verdünnten Lösungen zuließ. Jedoch zeigen die in gelöstem Zustand durchgeführten Messungen keinen merklichen Unterschied zu den Festkörperspektren der Kupfer-Komplexe (anders bei den Chelatbildnern).

*** H.Chaplin und L.Hunter (7) konnten mit Hilfe von Molekulargewichts- und Schmelzpunktbestimmungen nachweisen, daß die Acetoacetanilide weniger assoziieren als die vergleichbaren Acetanilide.

die im festen Zustand ermittelte Lage der N-H-Absorption in erster Linie auf den Einfluß induktiver und mesomerer Effekte zurückzuführen, sofern es nicht aufgrund der günstigen Lage eines geeigneten Substituenten zur Ausbildung einer Wasserstoffbrücke kommen kann. Die Verschiebung der NH-Valenzschwingung kann bis zu 110 cm^{-1} zu höheren Frequenzen betragen. So wird für Cu-Acetoacet-p-chloranilid $\nu_{\text{NH}} = 3310\text{ cm}^{-1}$ und für die ortho-Verbindung 3420 cm^{-1} gefunden. Ein ähnlicher Effekt wird beim Cu-Acetoacetanisidid sichtbar. Relativ gering ist die Verschiebung der NH-Frequenz bei den monomethylsubstituierten Chelaten. Die koplanare Anordnung scheint hier noch nicht vollständig aufgehoben zu sein. Jedoch bewirkt eine zweite Methylgruppe in para-Stellung eine weitere Verschiebung zu höheren Frequenzen (3370 und 3390 cm^{-1}). Die para-ständige Methylgruppe führt aufgrund ihres induktiven Effektes zu einer Schwächung der mesomeren Grenzform IV, wodurch eine Drehung um die N-C-Achse erleichtert wird. Gleichzeitig tritt eine Aufspaltung der NH-Valenzschwingung auf (3372 und 3382 cm^{-1}). Dies ist nach Russel und Thompson (82) ein Zeichen für das Vorliegen von cis- und trans-Rotationsisomeren (Abb. 36).

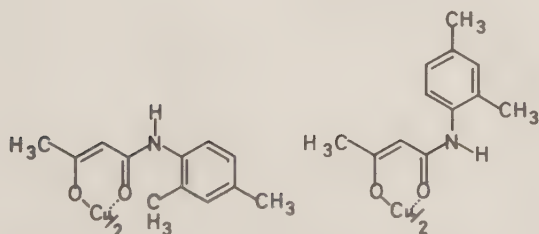


Abb: 36

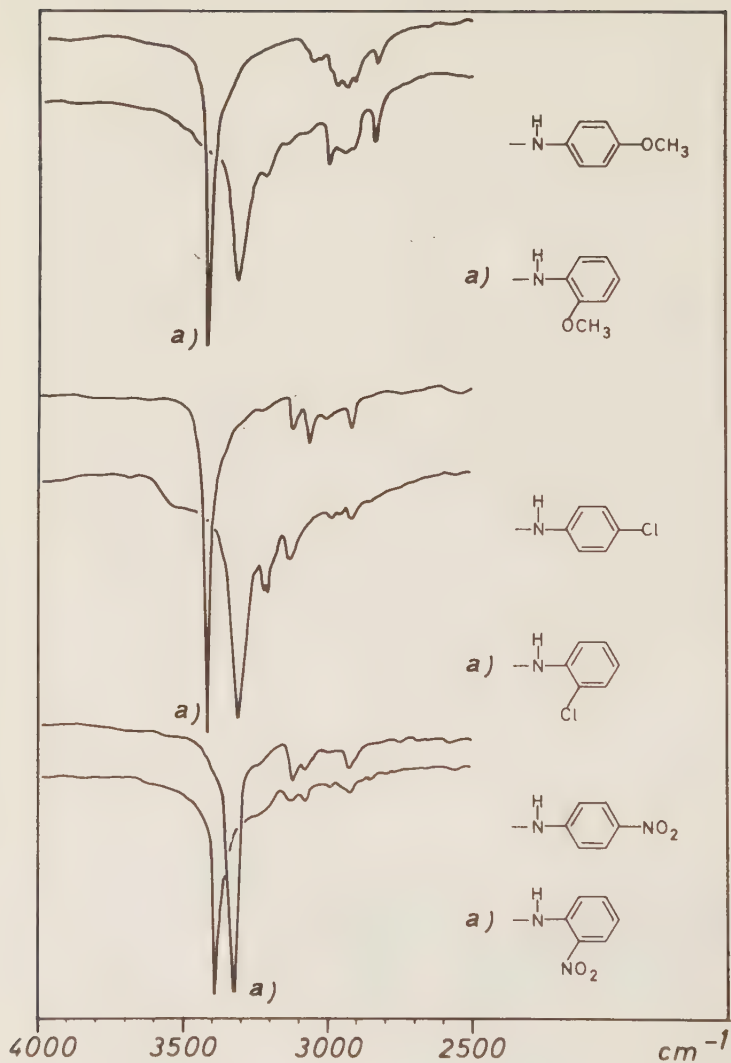


Abb: 37a

N-H-Valenzschwingungen der ortho- und para-substituierten Cu-Acetoacetarylamide

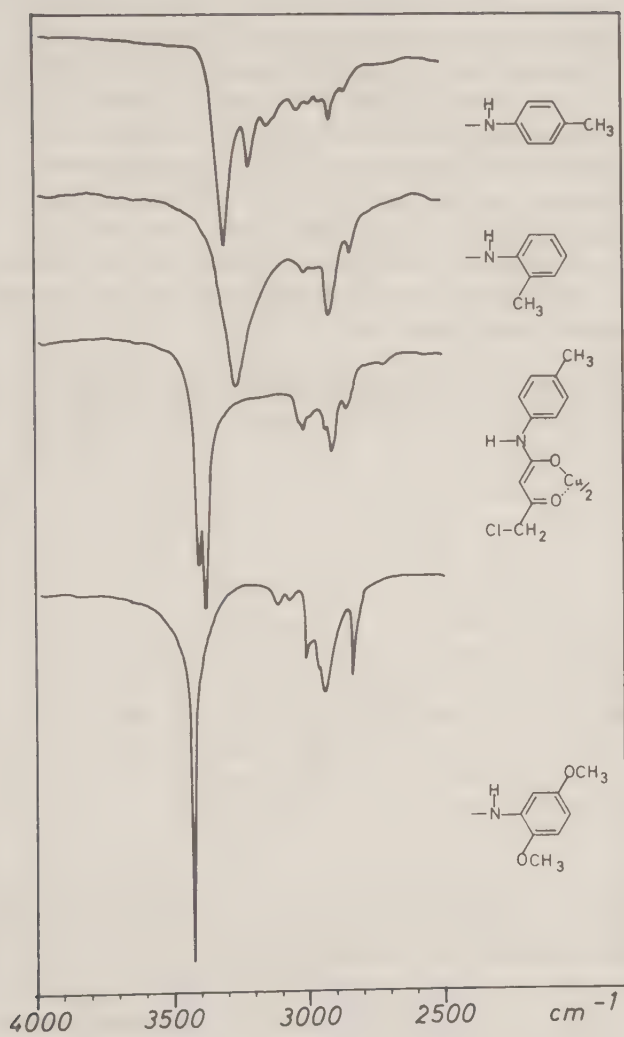


Abb: 37b

Eine ähnliche Verschiebung der NH-Valenzschwingung wird auch beim Cu-Acetoacet-3,5-dimethylanilid (3375 und 3385 cm^{-1}) und beim Cu-1-Chloracetoacet-p-toluidid (3380 und 3405 cm^{-1}) gefunden. Ersteres von beiden liefert einen Hinweis dafür, daß mitunter auch ein meta-Substituent sterisch hindernd sein kann. In diesem Fall dürfte der induktive Effekt bei der Methylgruppen die Resonanzform IV wieder weitgehendst unterbinden. Deshalb sollte zur Drehung des Phenylrestes kein großer Energiebetrag mehr notwendig sein und die Auswirkung des sterischen Effektes auf die Stabilität minimal ausfallen. Dies entspricht dem guten Einfügen der Verbindung in die Hammett-Beziehung (Kap. 3.6.2.3).

Um den sterischen Effekt der oben aufgeführten Verbindungen zu veranschaulichen, muß jedoch das gesamte Komplexmolekül betrachtet werden (Abb. 38).

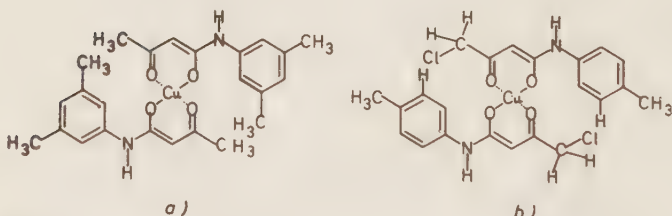


Abb. 38

Versuche an Kalottenmodellen bestätigen dieses Bild. (Die Betrachtungen setzen einen planaren Bau des Komplexmoleküls voraus, wie es E.G. Cox und K.C. Webster (83) für die tetra-kovalenten Kupferchelate mit Acetylaceton, 3-Chlor-acetylaceton, Benzoylaceton und Dipropionylmethan röntgenographisch

nachgewiesen haben). Interessant ist die Störung durch das Chloratom in Abb. 38 b. Hier bewirkt die Einführung eines Chloratoms vier Kohlenstoffatome vom Amidstickstoff entfernt eine Verschiebung der N-H-Valenzschwingung um 145 cm^{-1} zu höheren Frequenzen, während beim freien Chelatbildner keine Differenz zwischen Acetoacet-p-toluidid und 1-Chlor-acetoacet-p-toluidid in der Lage der NH-Absorption aufzufinden ist. Diese Verbindung liefert ein gutes Argument dafür, daß der an der NH-Frequenz beobachtete Effekt tatsächlich überwiegend durch die Einwirkung sterischer Effekte auf die Mesomerie des Komplexmoleküls zurückzuführen ist*. Bei den freien Chelatbildnern kann in dieser Richtung keine Aussage gemacht werden, da die im festen Zustand ermittelte Lage der NH-Frequenz durch die Ausbildung von Wasserstoffbrücken bestimmt wird (84). Sie erscheinen in dem Frequenzbereich von 3250 bis 3300 cm^{-1} . Das Cu-Acetoacet-o-nitroanilid zeigt das nach Abb. 35 c erwartete Verhalten ($\nu_{\text{NH}} = 3325\text{ cm}^{-1}$). Die verbreiterte Bande deutet auf eine Assoziation des Protons hin (Abb. 37a). Für das Kupfer-Acetoacet-o-anisidid bestätigt jedoch die außerordentlich scharfe NH-Absorption bei 3420 cm^{-1} ** nicht die in Abb. 35 b aufgezeichnete Koordination des Protons. Die aufgeführten Beispiele zeigen somit, daß sterische Effekte eine Blockierung der Resonanzformen IV - VII bewirken können, jedoch insgesamt eine Verminderung der Stabilität der Kupferchelate resultiert, obwohl ein Zurückdrängen der Beteiligung mesomerer Grenzformen wie Abb. 34 a und b die Stabilität erhöhen sollte.

* Die große Aufspaltung der NH-Absorption kann durch die jeweilige Stellung der CH_2Cl -Gruppe bedingt sein, da die Behinderung nur in der eingezeichneten Form (Abb. 38 b) groß genug ist. Sie kann aber auch von cis- und trans-Rotationsisomerie herrühren.

** Diese Frequenz entspricht der Absorption sekundärer Amine in sehr verdünnter Lösung (85-88).

3.6.3 Heterocyclische Substituenten

3.6.3.1 Koordinationsmöglichkeiten der Acetoacet-amido-pyridine

Während ein ortho-Substituent in der Reihe der Acetoacet-arylamide durch induktive, mesomere und sterische Effekte die Stabilität der entsprechenden Kupferchelate beeinflusst, sollte die Einführung eines oder mehrerer Heteroatome in den Phenylring ohne sterischen Einfluß auf die Stabilität bleiben. Aus diesem Grunde wurde eine Anzahl bisher noch nicht bekannter Acetoacet-2-amidopyridine nebst ihren Kupferkomplexen synthetisiert. Aufgrund der bekannten Donatoreigenschaften des Pyridinstickstoffs bestehen grundsätzlich drei Möglichkeiten der Koordination des Metalls im Komplex (Abb. 39).

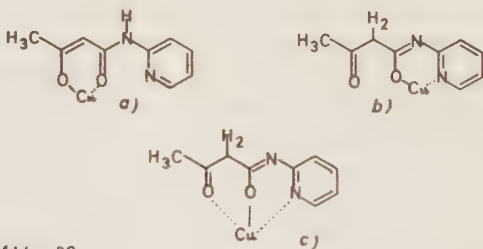


Abb. 39

Es wird jedoch aufgrund der großen Ähnlichkeit der Infrarot-Spektren der Cu-Acetoacet-2-amidopyridine und der Kupfer-Acetoacetarylamide eine Koordination über vier Sauerstoffatome angenommen. Das Fehlen einer C=O-Absorption im Bereich von 1620 bis 2000 cm⁻¹ macht eine Koordination der Form b (Abb. 39) unwahrscheinlich. Weiterhin ist aus folgenden Gründen eine Koordination des Kupferions mit vier

Sauerstoffatomen naheliegend: Nach Sidgwick (89,90) besitzen zwar Sauerstoff und Stickstoff in ihrem Verhalten zu Metallionen eine große Ähnlichkeit und das Kupferion sogar eine größere Affinität zum Stickstoff als zum Sauerstoff, jedoch nimmt die Koordinationsfähigkeit sowohl für Sauerstoff als auch für Stickstoff mit zunehmender Substitution ab:



Wegen der Einbeziehung des Stickstoffatoms in das aromatische System sollte seine Koordinationsfähigkeit gegenüber den Sauerstoffatomen genügend geschwächt sein.

3.6.3.2 Mesomere Grenzformen

Analog den Acetoacetarylamiden sei wiederum angenommen, daß sich der Bindungszustand der Metallkomplexe der Acetoacet-2-amidopyridine als Resonanz-Hybriden der sowohl durch die Chelatresonanz als auch durch Einbeziehung der Amidresonanz und darüber hinaus des aromatischen Systems möglichen Grenzformen beschreiben läßt (Abb. 40).

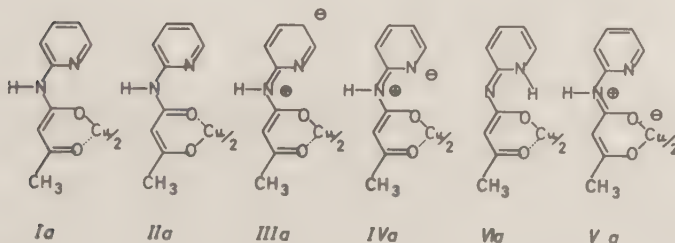


Abb. 40: Mesomere Grenzformen der Acetoacet-2-amidopyridine.

Wie man sieht, ist eine Vielzahl von mesomeren Grenzformen möglich, jedoch tritt eine gegenüber den Arylamiden neue Variationsmöglichkeit auf. Rein theoretisch müßte die Grenzform IVa in der Lage sein, durch einen Protonenwechsel in Form VIa überzugehen. Damit wäre die Entaromatisierung des Pyridinringes vollendet. Dieser Schritt ist jedoch nur möglich, wenn die Formen IVa und VIa annähernd den gleichen Energieinhalt besitzen. Ebenfalls müßte sich eine derartige Umgruppierung in einem deutlichen Wechsel der Lichtabsorption des chromophoren Restes ausdrücken. So wurde versucht, durch geeignete Substitution am Pyridinring dieses Grenzstadium einer das gesamte Molekül durchziehenden Konjugation zu erreichen, um den Einfluß der Beteiligung der Grenzstrukturen wie III bzw. IIIa, IV bzw. IVa auf das Chelatringssystem weiterhin zu klären. Sicher sollten die mesomeren Grenzformen IIIa und IVa in der Gruppe der Cu-Acetoacet-2-amidopyridine stärkere Beteiligung finden als in der Reihe der Cu-Acetoacetarylamide. Dies findet schon im Verhalten der freien Amine seinen Ausdruck. So vermag 2-Amidopyridin auch in seiner tautomeren Form (Abb. 41) in Erscheinung zu



Abb. 41

treten, während das Anilin zu dieser Art der Tautomerie nicht fähig ist. Hierdurch wird auch die Vermutung gestärkt, daß es nur eines relativ geringen Energiebetrages bedarf, um eine Umgruppierung der Form IVa in VIa zu bewirken, zumal in den Amiden die benachbarte Carbonylgruppe die Elektronendichte des Amidstickstoffs weit herabsetzt (die Amidgruppe besitzt keine merkliche Basizität mehr), so daß eine Abspaltung des Protons erleichtert sein sollte.

3.3.3 Zur Stabilitätsmessung der Cu-Komplexe der Acetoacet-2-amidopyridine

Im Gegensatz zu den Acetoacetarylamiden besitzen die Acetoacet-2-amidopyridine neben der schwachen Säurefunktion der Enolform noch den basisch reagierenden Pyridinstickstoff. Dies kann bei der Ermittlung der Stabilitäten nicht unberücksichtigt bleiben. So zeigen auch die Titrationskurven dieser Gruppe von Chelatbildnern ein anderes Bild als die ersten beiden Stoffgruppen (Abb. 42). Die Kurve A zeigt die Titrationskurve des reinen Chelatbildners (Acetoacet-2-amido-5-methylpyridin + 3 ml 1n HClO_4) mit 1n Natronlauge. Deutlich sind zwei Stufen erkennbar, deren erste nach den üblichen Methoden (91) eine Festimmung der Säurekonstanten der basischen Funktion des Chelatbildners

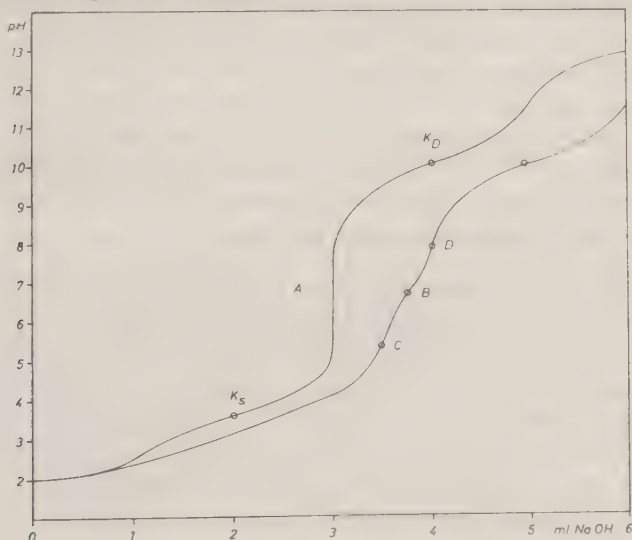


Abb. 42: Titrationskurve des Acetoacet-2-amido-3-methylpyridins - B mit, A ohne Metallzusatz

erlaubt. Die zweite Stufe entspricht wieder der Neutralisation der Enolform des Komplexbildners. Die Kurve B verdeutlicht den Verlauf der Titrationskurve nach Zugabe von 1 ml 1m Kupferperchloratlösung. Je nach der Größe von K_S kann jetzt nicht mehr in einfacher Weise der Beginn der Komplexbildung festgestellt werden, da die basische Stufe des Liganden die erste Stufe der Komplexbildung überdecken kann. In allen Fällen jedoch sind die Wendepunkte C und D (Abb. 42) deutlich zu erkennen, so daß eine Berechnung der Stabilität der zweiten Komplexbildungsstufe K_2 und der Wert der mittleren Stabilitätskonstanten $K_{av} = \sqrt{K_1 \cdot K_2}$ möglich ist. Aus der Kenntnis von K_2 und K_{av} kann dann der Wert für K_1 ermittelt werden. Dieser errechnete Wert von K_1 steht jedoch nicht in allen Fällen mit den Beobachtungen im Einklang. So wird in einigen Fällen ein viel früherer Beginn der Komplexbildung beobachtet, angezeigt durch die Farbreaktion der Komplexbildung und durch den stärker abgeflachten Verlauf der Titrationskurven im sauren Bereich. Aufgrund dieses Erscheinungsbildes muß angenommen werden, daß in diesen Fällen die protonierte Form des Chelatbildners zur Bildung von stabileren Komplexen fähig ist, als es bei der freien Base der Fall ist (Abb. 43).

Aufgrund der engen Verknüpfung der verschiedenen Komplexformen I - IV über die eingezeichneten mesomeren, tautomeren und Säure-Base-Gleichgewichte scheint es nicht möglich, für alle Fälle vorauszusagen, an welchem Stickstoffatom die Addition des Protons eintritt. (Auffallend ist das Auftreten der Struktur IV Abb. 43, vergl. Abb. 40 IVa) Hinzu kommt die sicherlich vorliegende Abhängigkeit der Gleichgewichte von der Wasserstoffionenkonzentration.

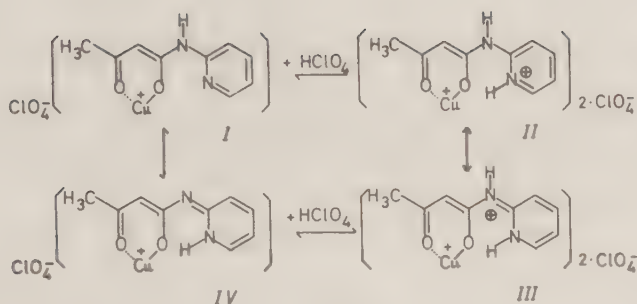
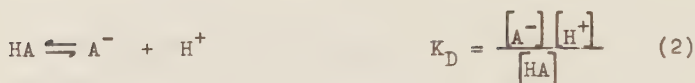
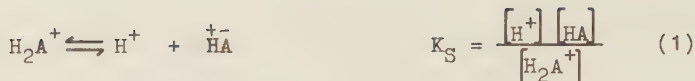


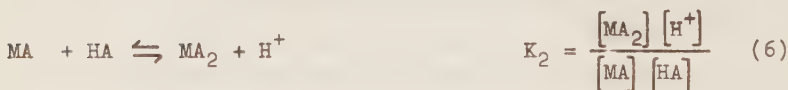
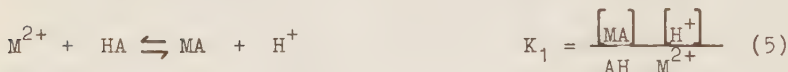
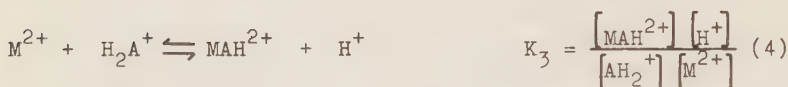
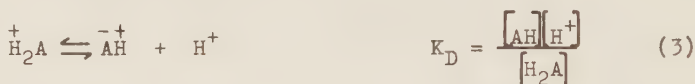
Abb. 43: Komplexformen der ersten Komplexbildungsstufe; Gleichgewicht zwischen protonierter und nicht protonierter Form.

3.6.3.4 Berechnung der Stabilität der protonierten Kupferkomplexe

Um Auskunft über die Stabilität der Kupferkomplexe zu erhalten, wie sie sich von der protonierten Form des Liganden ableiten läßt, muß in der Berechnung der gebundenen Ligandenkonzentration L aus der gemessenen Wasserstoffionenkonzentration (Gleichung 24, Seite 23) das Säure-Base-Gleichgewicht des Chelatbildners berücksichtigt werden. Der Ligand möge zu Beginn der Titration vollständig in der protonierten Form vorliegen H_2A^+ (bei genügendem Überschuß an $HClO_4$). Dann gelten im Verlauf der Neutralisation mit Natronlauge für die H^+ -Ionen liefernden Prozesse folgende Gleichgewichte:



Unter der Annahme, daß die Dissoziationskonstante der Enolform des protonierten Chelatbildners gleich der Konstante der freien Form ist, gilt:



Für die Gesamtmenge des Chelatbildners gilt:

$$T_C = [\text{H}_2\text{A}^+] + [\text{HA}] + [\text{A}^-] + [\text{MAH}^{2+}] + [\text{MA}^+] + [\overset{+}{\text{H}}\overset{-}{\text{A}}] + [\text{MA}_2] \quad (7)$$

worin $\overset{+}{\text{H}}\overset{-}{\text{A}}$ die zwitterionische Form des Chelatbildners bedeutet.

Für die vorhandene Metallkonzentration kann geschrieben werden:

$$T_M = [\text{M}^{2+}] + [\text{MAH}^+] + [\text{MA}^+] + [\text{MA}_2] \quad (8)$$

Die Neutralitätsbedingung liefert eine weitere Beziehung:

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}_2\text{A}^+] + 2[\text{M}^{2+}] + [\text{MAH}^{2+}] + [\text{H}^+] + [\text{MA}] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-] + [\text{ClO}_4^-] \quad (9)$$

Weiter gilt für die Konzentration des Anions:

$$[\text{ClO}_4^-] = S + 2 \cdot T_M \quad (10)$$

$$K_W = [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}^+] \quad (11)$$

Aus der Kombination der Gleichungen 1 - 11 kann wiederum (Gl. 23, S. 23) für die Gesamtmenge $[L]$ des gebundenen Chelatbildners erhalten werden:

$$[L] = [\text{MA}^+] + [\text{MA}_2] + [\text{MAH}^{2+}] =$$

$$\frac{([\text{Na}] + [\text{H}] - S - \frac{K_W}{[\text{H}]}) \cdot ([\text{H}^+] + K_D(1 + \frac{K_S}{[\text{H}]}) + K_S}{(2[\text{H}^+] + K_D + K_S)} + \frac{T_C ([\text{H}^+] - \frac{K_D K_S}{[\text{H}^+]})}{(2[\text{H}^+] + K_D + K_S)} \quad (12)$$

Dieser komplizierte Ausdruck vereinfacht sich jedoch für den Fall, daß $K_D \ll K_S$, d.h. die beiden Titrationsstufen des Chelatbildners müssen um drei pH-Einheiten voneinander getrennt sein, zu

$$[L](2[\text{H}^+] + K_S) = ([\text{Na}] + [\text{H}^-] - S) ([\text{H}^+] + K_S) + T_C \cdot [\text{H}^+] \quad \text{oder}$$

$$[L] \cdot \frac{[2\text{H}^+] + K_S}{[\text{H}^+] + K_S} = [\text{Na}] + [\text{H}^+] - S + \frac{T_C [\text{H}^+]}{([\text{H}^+] + K_S)} \quad (13)$$

(Wie man sieht, geht die Gleichung 12 für $K_S \gg [\text{H}^+]$ (geringe Basizität) in die Gleichung 24 (S. 23) über). Damit ist auch eine Berechnung der Stabilitätskonstanten K_3 der protonierten ersten Komplexbildungsstufe möglich, allerdings nur unter der Bedingung, daß im Bereich hoher Wasserstoffionen-

konzentration der Anteil der Spezies MA_2 und MA^{1+} gering ist.

In der Tabelle 6 (S.34) sind die ermittelten Konstanten K_S , K_D , K_1 , K_2 , K_{av} und K_3 für die Gruppe der Acetoacet-2-amidopyridine zusammengestellt. Hieraus geht hervor, daß die protonierte Form des Chelatbildners mitunter zur Bildung sehr stabiler Komplexe der in Abb. 43 dargestellten Form fähig ist. So wird für die Stabilität des $Cu-[Acetoacet-2-amido-5-methylpyridinium](ClO_4)_2$ $pK_3 = 9,04$ und für die neutrale Form $K_1 = 7,33$ gefunden. Im Falle der entsprechenden Komplexformen des 6-Methylderivates ist jedoch die Differenz zwischen pK_1 und pK_3 nicht mehr zu ermitteln, da für den Fall, daß pK_3 kleiner als pK_1 ist, die protonierte Form bei der Titration nicht mehr erfaßt wird. So fallen bei diesem Chelatbildner pK_1 und pK_2 gleich groß aus. Es besteht jedoch die Möglichkeit, daß pK_3 kleiner als pK_1 ist.

3.6.3.5 Einfluß der Substituenten am Pyridinring

Um den Einfluß verschiedener Substituenten auf die Stabilität der Cu -Acetoacet-2-amidopyridine zu untersuchen, wurden am Kohlenstoffatom 5 (para-Stellung) des Pyridinrestes abgewandelte Chelatbildner synthetisiert.

Das Ergebnis der Stabilitätsmessungen ist in Tabelle 12 zusammengestellt.

Es wird folgende Abstufung der mittleren Stabilitätskonstanten K_{av} gefunden:

	Br	>	Cl	>	H	>	CH ₃	>	NO ₂	
pK_{av}	6,51		6,50		6,42		6,33		5,79	50% Dioxan

Tab. 12: Gleichgewichtskonstanten der H^+ - und Cu^{2+} -Chelate der Acetoacet-2-amidopyridine in 50%igem Dioxan

para-Subst.	H	CH ₃	Cl	Br	NO ₂
pK ₁	7,57	7,33	7,72	7,73	6,60
pK ₂	5,30	5,33	5,37	5,40	4,90
pK ₃	8,97	9,04	-	-	-
pK _{av}	6,42	6,35	6,50	6,51	5,79
pK _S	3,37	3,59	-	-	-
pK _D	9,92	10,08	8,66	9,60	8,80

Es ist gegenüber den para-substituierten Arylamiden eine Änderung eingetreten. Die para-ständige Methylgruppe bewirkt in der Reihe der Acetoacet-2-amidopyridine, selbst gegenüber der unsubstituierten Verbindung, eine Schwächung, während für die Arylamide folgende Reihe gefunden wird: $CH_3 > Cl > H$. Dieser Zusammenhang ist kaum mit dem induktiven Effekt der Methylgruppe zu erklären, wonach eine Reihenfolge wie $CH_3 > H > Br > Cl > NO_2$ zu erwarten wäre. Eine bessere Erklärung könnte der Effekt einer Hyperkonjugation (Baker-Nathan-Effekt) (92,93) liefern. Er setzt eine konjugationsartige Wechselwirkung der C-P-Bindungselektronen der Alkylgruppen mit den π -Elektronen des Doppelbindungssystems im Pyridinring voraus und entspricht somit dem mesomeren Effekt der Substituenten mit einsamen Elektronenpaaren. Nach der Valenzstrukturmethode würde dieser Effekt in folgender mesomeren Grenzform seinen Ausdruck finden (Abb. 44):

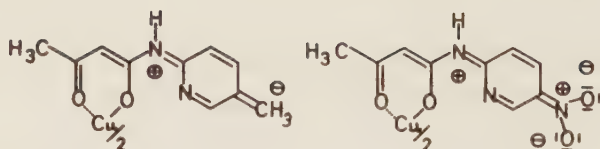


Abb: 44

Viele Autoren (94-99) führen Beispiele und kritische Betrachtungen zu diesem Effekt auf. Die Annahmen über Stärke und Bedeutung dieses Effektes gehen weit auseinander. Nach H. Staab (100) ist es kaum anzunehmen, daß die Überkonjugation der C-C-Bindung wirksamer ist als die C-H-Bindungen, weshalb er fordert, daß in jedem noch so günstigen Fall der induktive Effekt der Alkylgruppen überwiegen sollte. Dies ist nach unseren Meßergebnissen nicht der Fall. Vielleicht kann hierfür die das gesamte Molekül erfassende Konjugation eine Erklärung sein. Andernfalls müßte vielleicht bei dem 5-Methylderivat eine Umstrukturierung gemäß Abb. 45

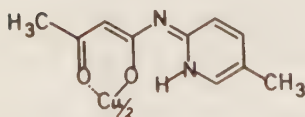


Abb: 45

(Form IVa Abb. 40) stattgefunden haben. Das entsprechende 6-Methylderivat hingegen zeigt ein normales Verhalten. So wird hier eine Stabilitätszunahme um $\Delta pK_2 = 0,68$ gegenüber der unsubstituierten Verbindung gefunden (Tabelle 6), welche dem induktiven

Effekt der Methylgruppe zuzuordnen ist. Demgegenüber müßte jedoch für das 3-Methylderivat wiederum der Effekt einer Hyperkonjugation möglich sein (Abb. 46). Leider gelang

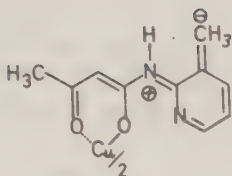


Abb: 46

es uns in diesem Fall nicht, den zur Messung der Stabilität notwendigen reinen Chelatbildner zu isolieren, da dieser bei jedem Reinigungsversuch sofort das in Kap. 2.4 aufgeführte Kondensationsprodukt lieferte. Jedoch gelang es, den zugehörigen Kupferkomplex zu isolieren. Dieser zeigt im Vergleich zu dem

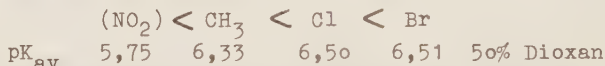
5-Methylderivat ein noch auffälligeres Verhalten. Die Farbe dieser Verbindung ist kupferfarben anstatt grün, wie es bei nahezu allen isolierten Verbindungen erwartet und gefunden wird (vgl. Kap. 3.8). Wahrscheinlich ist hier die in Abb. 45 aufgezeichnete Umstrukturierung erfolgt!

3.6.3.6 Lage der NH-Valenzfrequenzen der Cu-Acetoacet-2-amidopyridine

Ähnlich wie bei den Kupferkomplexen der Acetoacetarylamide sollte auch in der Reihe der Cu-Acetoacet-2-amidopyridine eine unterschiedliche Beteiligung des freien Elektronenpaares des Amidstickstoffs einen sichtbaren Einfluß auf die N-H-Valenzfrequenz des Amidprotons ausüben. Eine Behinderung der Mesomerie durch sterische Effekte kann für die para-substituierten Cu-Acetoacet-2-amidopyridine ausgeschlossen werden. Eine genauere Durchsicht der Infrarotspektren zeigt, daß in dieser Stoffgruppe häufig keine Absorption im normalen N-H-Valenzschwingungsgebiet auftritt, so daß eine Verschiebung zu niedrigeren Frequenzen in das Gebiet der aromatischen bis hinein in das Gebiet der aliphatischen C-H-Valenzschwingungen angenommen werden muß, wo eine Zuordnung sehr erschwert ist. Eine derartige Verschiebung würde eine starke Beteiligung des Elektronenpaares des Amidstickstoffs anzeigen, wie es in den mesomeren

Grenzformen IIIa - Va (Abb. 4o) zum Ausdruck kommt.

Besonders auffällig ist auch hier wiederum das Verhalten der methylsubstituierten Kupferchelate. Während die in Stellung 3, 4 und 5 einschließlich der nichtsubstituierten Komplexverbindungen keine N-H-Absorption im Bereich von 3100 bis 3500 cm^{-1} zeigen (Abb. 47), besitzen das entsprechende 6-Methylderivat und das 4,6-Dimethylderivat eine Absorption bei 3320 bzw. 3270 cm^{-1} . Ebenfalls besitzen die entsprechenden 5-Chlor-, 5-Brom- und 5-Nitrosubstitutionsprodukte eine sichtbare N-H-Absorption (3280, 3290, 3200 cm^{-1}). In diesen Fällen muß eine Behinderung der Mesomerie durch induktive Effekte angenommen werden, welche zu einem Stabilitätsgewinn führen sollte. Tatsächlich findet man im Gegensatz zu den Cu-Acetoacetarylamiden folgende Stabilitätsreihe:



Bei den 5-Nitroderivaten scheinen mesomere und induktive Effekte einander entgegen zu wirken.

Die geringere Stabilität, die weitere Verschiebung der N-H-Valenzschwingung zu niedrigeren Frequenzen und der Einfluß der Substituenten weisen somit in dieser Stoffgruppe auf eine stärkere Beteiligung der mesomeren Grenzformen III - V hin, als es bei den Cu-Acetoacetarylamiden beobachtet werden kann.

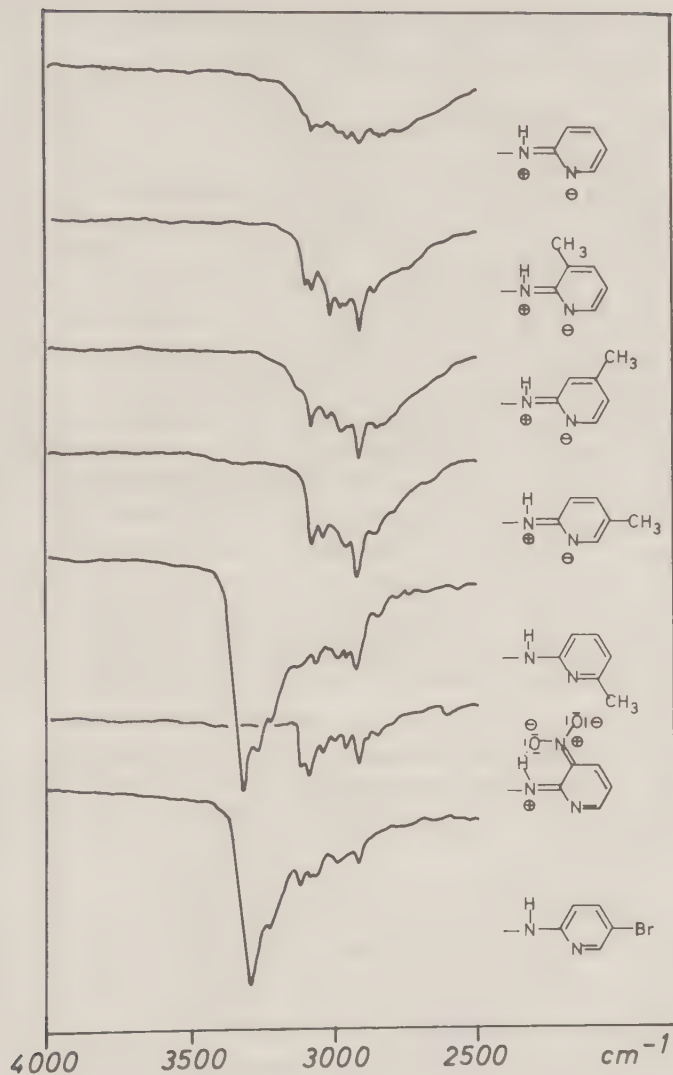


Abb: 47

N-H-Valenzschwingungen der Cu-Acetoacet-2-amido-
pyridine

3.7. Vergleich der Komplexstabilitäten bei alicyclischer und heterocyclischer Substitution

3.7.1. Arylamide und Pyridylamide

Das unregelmäßige Verhalten der Stabilitäten der Cu-Acetoacet-2-amido-methylpyridine ist besonders auffällig bei einer Gegenüberstellung der entsprechenden Kupferkomplexe der Acetoacet-toluidide zu sehen. In der Tabelle 13 sind neben den gemessenen Konstanten pK_1 , pK_D und pK_S die Dipolmomente (101) der freien Amine aufgeführt. Wie man sieht, besteht in der Reihe der Toluidine einschließlich Anilin ein direkter Zusammenhang ihrer Dipolmomente mit den gemessenen Gleichgewichtskonstanten. Anders ist dies bei den 2-Amino-methylpyridinen. Hier können die aufgeführten Dipolmomente weder zur Stabilität der Kupferkomplexe noch zu den K_D -Werten oder den gemessenen Basizitäten in eine einfache Beziehung gesetzt werden. Es muß jedoch erwähnt werden, daß die von C.Cumper und A.Singleton (101) gemessenen Dipolmomente der Amino-methylpyridine starke Unterschiede zu den berechneten Momenten aufweisen, welche sich ebenfalls einer einfachen Diskussion entziehen.

Tab. 13: Vergleichende Gegenüberstellung der methylsubstituierten Acetoacetarylamide und -pyridylamide in Form der Dipolmomente der zugrunde liegenden Amine und der Gleichgewichtskonstanten pK_1 , pK_D und pK_S

Aniline	o-CH ₃	H	m-CH ₃	p-CH ₃
μ (D) Benzol 25°C	1,60	1,53	1,44	1,33
pK_1 50% Diox	7,62	8,17	8,30	8,42
pK_D 50% Diox	10,38	10,84	11,04	11,09

Fortsetzung Seite 91

Tabelle 13: Fortsetzung

2-Aminopyridine	4-CH ₃	3-CH ₃	H	5-CH ₃	4,6-CH ₃	6-CH ₃
μ (D) Benzol 250C	2,33	2,18	2,04	2,02	1,94	1,65
pK ₁ 50% Diox			7,57	7,33		7,49
pK _D 50% Diox			9,92	10,08	9,04	9,98
pK _S 50% Diox			3,37	3,59	3,59	3,06

Obwohl ein Vergleich der Acetoacet-2-amido-methylpyridine mit den Acetoacet-toluididen keinen einfachen Zusammenhang beider Stoffgruppen ergibt, zeigt eine Gegenüberstellung der gemessenen Stabilitätskonstanten der Kupferchelate para-substituierter Acetoacet-2-amidopyridine mit den entsprechenden Konstanten der Arylamide gegenüber letzteren eine bemerkenswerte Stabilitätsabnahme, hervorgerufen durch die Einführung des Heteroatoms in den Phenylring.

Tab. 14: Vergleich der mittleren Stabilitäten pK_{av} der Cu-Acetoacet-2-amidopyridine (b) mit den Cu-Acetoacetarylamiden (a), gemessen in 50%igem Dioxan

	H	H	CH ₃	CH ₃	Cl	Cl	Br	Br	NO ₂	NO ₂
para	7,43	6,42	7,73	6,33	7,48	6,50		6,51	6,88	5,75
meta			7,49	6,78						
pK _D para	10,84	9,92	11,09	10,08	10,66	9,66		9,60	9,72	8,80
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b

Auffallend ist, daß die Differenz vergleichbarer Werte nahezu konstant eine Zehnerpotenz beträgt, angefangen bei der unsubstituierten Verbindung bis zum entsprechenden p-Nitroderivat. Dies berechtigt zu der Annahme, daß die

Stabilitätsabnahme um $pK_{av} \approx 1$ nur dem Einfluß des in den Phenylring eingetretenen Stickstoffatoms in "ortho-Stellung" zuzuschreiben ist. Ebenfalls ist von Bedeutung, daß die Stabilitätsabnahme letzten Endes auf den K_D -Wert zurückgeführt werden muß. Dieser ist nach Kap. 3.4 über die Beziehung $E (\%) = \frac{K_D}{K_E} \cdot 10^2$ mit der Dissoziationskonstan-

ten K_E und dem Enolgehalt verknüpft. Aufgrund der Größe von K_D muß daher angenommen werden, daß diese Stoffgruppe zu relativ hohem Anteil in 50%igem Dioxan enolisiert vorliegt. Dieses findet darin eine Unterstützung, daß die Enolform der Acetoacet-2-amidopyridine sich durch eine besondere Mesomerie stabilisieren kann, welche möglicherweise in der tautomeren Form b (Abb. 48) eine weitere Stabilisierung erfährt.

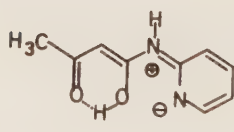
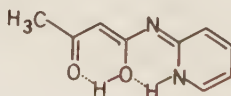


Abb: 48

a)



b)

Für die Form b spricht auch die relativ geringe Basizität ($pK_B = 11 - 14$) des Pyridinstickstoffs und die in Kap. 2.4 erwähnte Kondensationsreaktion verschiedener Methyllderivate des Acetoacet-2-amidopyridins in wäßrigem Medium. Ebenso sollte eine stärkere Beteiligung der in Abb. 48 aufgeführten mesomeren Formen im Metallkomplex zu einer Schwächung der Metall-Sauerstoff-Bindung führen.

3.7.2 Die Kupferchelate der Acetoacet-2-amidopyrimidine und -thiazole

Die Einführung eines weiteren Heteroatoms in den Pyridinring der Cu-Acetoacet-2-amidopyrimidine sollte gemäß den bisherigen Kenntnissen nicht ohne Einfluß auf die Stabilität dieser Verbindungen bleiben. Dies sei kurz an den untersuchten Cu-Acetoacet-2-amidopyrimidinen erläutert.

Auch in dieser Stoffgruppe sollte der Zustand des Liganden wiederum im Komplex durch ähnliche mesomere Grenzformen, wie sie bei den entsprechenden Derivaten der Aryl- und Pyridylamide aufgezeichnet sind (Abb. 26 und 40), wiedergegeben werden können. Gegenüber der letztgenannten Stoffgruppe besteht jedoch aufgrund der höheren Symmetrie im Pyridinring ein gewisser Unterschied. Die bekanntlich hohe Elektronegativität des Stickstoffs sollte zu einer gewissen Bevorzugung der Grenzformen b und c gegenüber a (Abb. 49) führen.

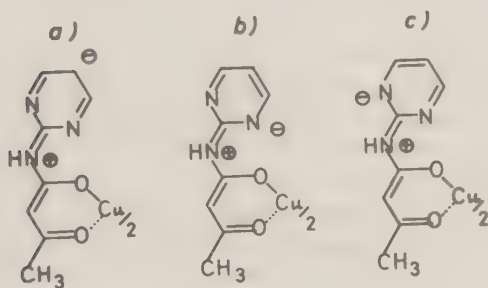


Abb: 49

Der starke stabilitätsvermindernde Einfluß des N-Atoms, wie er im vorangegangenen Kapitel zum Ausdruck kam ($\Delta pK_{av} \approx 1$),

läßt vermuten, daß in dieser Stoffgruppe ein weiterer Stabilitätsabfall zu verzeichnen ist. Die durchgeführten Messungen jedoch zeigen, daß dies nicht der Fall ist. Die Kupferchelate der Acetoacet-2-amidopyrimidine zeigen sogar gegenüber den entsprechenden Pyridinderivaten einen nicht geringen Stabilitätsgewinn (ca. 0,5 pK (Abb. 50)).

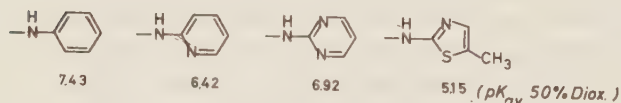


Abb. 50: Einfluß der Heteroatome bei aromatischer Substitution.

Der schon weiter oben erwähnte Einfluß der Symmetrie auf die Mesomerie des Liganden und damit auf die Stabilität der Metallkomplexe zeigt sich deutlich in dem Gang der mittleren Stabilitätskonstanten pK_{av} der verschiedenen Stoffklassen (Abb. 50). Je stärker die Mesomerie im Phenylring durch das eingeführte Heteroatom gestört ist, um so mehr beteiligen sich die π -Elektronen an einer das gesamte System erfassenden Konjugation gemäß Grenzform a oder b in Abb. 48, wodurch die Chelatringresonanz erheblich zurückgedrängt werden muß. Um diese Ursache des Stabilitätsverlustes zu verhindern, zeigen sich bisher zwei Möglichkeiten: 1) Die Behinderung der Konjugation durch sterische Effekte, wie es bei den ortho-substituierten Acetoacetarylamiden gefunden wird; 2) durch induktive Effekte, wie es bei den Acetoacet-2-amidopyrimidinen in den Fällen des 6-Methyl-(+I-Effekt) und des 5-Chlor(Brom)-(-I-Effekt)-Derivates im vorangehenden Kapitel erläutert ist. Hiernach sollte für das entsprechende 4,6-Dimethylpyrimidin - im Gegensatz zum 4,6-Dichlorpyrimidin-Derivat - eine größere Stabilität des Kupferkomplexes gefunden werden.

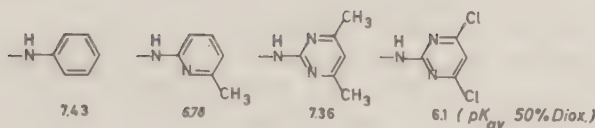


Abb. 51: Aufhebung des Einflusses eines Heteroatoms durch Substitution am Ring.

Wie aus Abb. 51 ersichtlich ist, entspricht der gemessene Wert in guter Näherung dem Arylamid, so daß der Einfluß des Heteroatoms nicht mehr deutlich hervortritt. Gemäß der Erwartung ist das 4,6-Dichlorderivat weiter geschwächt. Es besteht noch eine dritte Möglichkeit, die Konjugation zu verhindern (Abb. 52).

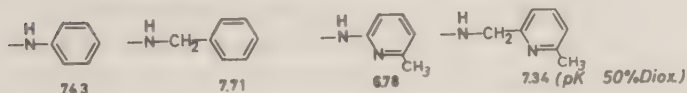


Abb. 52: Aufhebung des aromatischen Substituenteneinflusses durch eine Methylengruppe

Durch das Einschleiben einer Methylengruppe zwischen die Amidgruppe und den aromatischen Rest wird ebenfalls eine Annäherung der Stabilitäten der zugehörigen Cu-Chelate erzielt.

3.8 Strukturisomerie

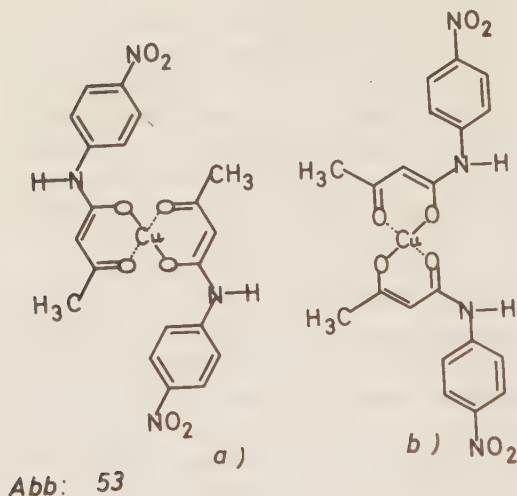
Bei den Versuchen, die Kupferkomplexe der genannten Stoffgruppen in reinem kristallinen Zustand zu isolieren, wurde in einigen Fällen das Auftreten verschiedener Modifikationen beobachtet. So liefert die Umsetzung von Cu-Oктоat in Aceton mit Acetoacet-p-nitranilid ein grünes kristallines Produkt, während die gleiche Umsetzung, in Äther ausgeführt, einen rein gelben amorphen Stoff gleicher Zusammensetzung ergibt. Diese Modifikation wird immer dann erhalten, wenn die Reaktion in unpolaren Lösungsmitteln durchgeführt wird. Bei längerem Sieden in Aceton wandelt sie sich leicht in die grüne Form um. Ähnlich verhält sich die Umsetzung von Cu-Oктоat mit Acetoacet-2-amido-3-methylthiazol, welche in Aceton ausgeführt ein grünes, in organischen Lösungsmitteln schwer lösliches Produkt liefert, aus Äther jedoch wird eine hellgrüne Substanz gleicher Zusammensetzung erhalten, die unter großer Sorgfalt von der Lösung abfiltriert werden muß, da sie an der Luft in feuchtem Zustand sehr schnell zusammensintert, trocken aber dieses Bestreben nicht mehr zeigt. Dieses Produkt ist im Gegensatz zu dem aus Aceton erhaltenen gut in kaltem Chloroform löslich, fällt aber nach kurzer Zeit wieder aus und zeigt dann das Verhalten der anderen Form. Ebenfalls muß das Auftreten der unterschiedlichen Farben (grün-gelb-rotbraun) in der Reihe der Acetoacet-2-amido-methylpyridine unter dem Gesichtspunkt möglicher Strukturisomerien betrachtet werden, wenn es auch nicht gelang, beide möglichen Formen ein und derselben Verbindung zu isolieren, sondern jeweils nur die eine oder die andere, denn es ist nicht einzusehen, warum - nur bedingt durch die Stellung der Methylgruppe - das Cu-Acetoacet-2-amido-4-methylpyridin leuchtend grün und das Cu-Acetoacet-2-amido-3-methylpyridin braunrot ausfällt (siehe Kap.3.6.3.5)

L. Wolf und K. Wetzel (12), die das Entstehen eines Isomeren-gemisches bei der Umsetzung von Cu-Acetat mit Acetoacet-p-nitranilid in alkoholisch-wässriger Lösung zuerst entdeckten,

diskutieren verschiedene mögliche Erklärungen. Daß sich beide Verbindungen lediglich durch ihren Verteilungszustand unterscheiden - das grüne Cu-Acetoacet-p-nitranilid ist kristallin, das gelbe röntgenamorph - scheint auch unwahrscheinlich, da sich die amorphe Form leichter in Aceton auflösen sollte als die kristalline; diese löst sich jedoch erheblich schneller, während in der Kälte die gelbe Form ungelöst zurückbleibt. Die Zersetzungspunkte der Substanzen zeigen ebenfalls größere Unterschiede, können aber nicht zur Klärung dienen, da sie nicht genügend reproduzierbar und von der Oberflächenbeschaffenheit der Substanzen abhängig sind. Es ist sehr wahrscheinlich, daß es sich um Isomerenpaare handelt. Welche Art der Isomerie hier vorliegen könnte, soll im folgenden erläutert werden.

- 1) Obwohl bislang eine $[\text{Cu}(\text{O}_4)]$ -Koordination angenommen wurde, ist eine $[\text{Cu}(\text{O}_2\text{N}_2)]$ -Koordination nicht völlig auszuschließen. Den Cu-Acetoacet-p-nitraniliden und den -2-amidomethylpyridinen kommt aufgrund der Ähnlichkeit der Farbe mit den β -Dioxokomplexen sicher die $[\text{Cu}(\text{O}_4)]$ -Koordination zu. Eine Verbindung mit $[\text{Cu}(\text{O}_2\text{N}_2)]$ -Struktur müßte - verglichen mit den Cu-Aminosäurekomplexen (102) - eine Farbverschiebung der Lichtabsorption zu größeren Wellenlängen ins rote Gebiet ergeben, so daß die Farbe der Verbindungen nicht gelb oder orange, sondern blau bis grün sein müßte.
- 2) Weiterhin könnte bei einer $[\text{Cu}(\text{O}_4)]$ -Koordination entgegen der bisherigen Auffassung, daß die Kupferkomplexe planar gebaut sind, eine tetraedrische Anordnung der O-Atome erfolgt sein. Hiergegen spricht die Erfahrung, daß das Cu-Ion ohne sterischen Zwang ausschließlich plan dirigiert.
- 3) L. Wolf und K. Wetzel (12) schlagen eine cis-trans-Isomerie gemäß Abb. 53 vor. Sie nehmen an, daß infolge der starken Resonanzstörung im Chelatring die Lage der Doppelbindungen im Sinne der Struktur a fixiert ist. Damit sollte wegen der

geringen Resonanz im Chelatring auch die entsprechende cis-Verbindung (Abb. 53 b) in günstigen Fällen isolierbar sein.



Kupfer-Acetoacet-p-nitranilid;
a) trans- b) cis-Form

Sie ordnen das gelbe Cu-Acetoacet-p-nitranilid der cis- und das grüne der trans-Form zu.

Gegen diese Auffassung spricht, daß bisher bei Kupfer- β -Diketon-Chelaten keine cis-trans-Isomere isoliert wurden. Beim Cu-Acetessigester, der infolge des $-\text{OC}_2\text{H}_5$ -Substituenten starke Störung der Resonanz im Chelatring besitzen sollte, ist von J.A. Schugam (103) durch Röntgenstrahlbeugung trans-Konfiguration gefunden worden.

Nach unserer Auffassung bieten die aufgeführten Möglichkeiten keine befriedigende Erklärung für das Auftreten der Isomerenpaare und deren Farbdifferenzen. Wie schon in Kap. 3.6.3.2 angedeutet ist, sollte eine starke konjugative Wechselwirkung im Liganden eine Verschiebung der Eigenabsorption zu längeren Wellenlängen hin bewirken und gleichzeitig auch mit einer erheblichen Intensitätszunahme der Extinktion dieses Chromophores verbunden sein, so daß die Farbe des Kupferkomplexes eine Mischfarbe der Teilchromophoren, wie das Kupferion einerseits und der Ligand andererseits, darstellt. Die Farbe des Komplexes hängt somit von der Lage und der Intensität der Absorptionsbanden im sichtbaren Bereich des Spektrums ab. Bei den aufgefundenen Isomeren ist der Ligand in jedem Fall zu einer besonders weitgehenden Konjugation fähig, wie sich dieses auch schon aus den Stabilitätsmessungen und der Lage der N-H-Valenzfrequenzen ergab. Nach Abb. 54 sollen sich die Isomeren, wie z.B. vom Cu-Acetoacetonitrilid, nur darin unterscheiden, ob sich der aromatische Rest an der gezeichneten Mesomerie beteiligen kann oder nicht.

Struktur	Absorption	Farbe
$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{C}(\text{O}-\text{Cu}_2)-\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$	400 mμ	grün
$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{C}(\text{O}-\text{Cu}_2)-\text{N}^+=\text{C}_6\text{H}_4=\text{N}^+=\text{O}^-$	480 mμ	gelb
$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{C}(\text{O}-\text{Cu}_2)-\text{N}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-\text{CH}_3$	400 mμ	grün
$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{C}(\text{O}-\text{Cu}_2)-\text{N}=\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-\text{CH}_3$	490-500 mμ	rotbraun

Abb. 54

Durch Verdrehen der Nitrogruppe oder des gesamten Phenylrestes aus der koplanaren Anordnung kann die Mesomerie schon weitgehendst zurückgedrängt werden (Kap. 3.6.2.6 und Seite 58), wie es für die grüne Form des Cu-Acetoacet-p-nitranilids angenommen wird. In Kap. 3.6.3.6 wurde schon die Behinderung der Mesomerie durch den induktiven Effekt der Methylgruppe in der Reihe der Cu-Acetoacet-2-amidopyridine gezeigt. Es spricht für diese Art der Isomerie, daß die Natriumsalze der aufgeführten Chelatbildner in stark alkalischem Medium im Fall des p-Nitroderivates eine orange Farbe (in starker HClO_4 farblos) und das Natriumsalz des Acetoacet-4-amidopyridins, das möglicherweise

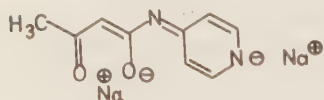


Abb: 55

nebenstehende Struktur besitzt (Abb. 55), eine intensiv rote Farbe aufweist (im sauren Medium farblos). Damit kann das Verhalten dieser Liganden mit dem der Merocyanine oder dem 4-Dimethyl-

amino-4'-nitrostilben (104,105) verglichen werden, dessen langwellige Absorption auf eine besondere Mesomerie hinweist. Auch die Löslichkeitsverhältnisse des gelben bzw. grünen Cu-Acetoacet-p-nitranilids finden unter diesen Gesichtspunkten eine gute Erklärung. Das mehr salzartige gelbe Produkt sollte in Aceton weniger löslich sein als die grüne Komplexverbindung, in der die Chelatringresonanz nicht in dem Maße gestört ist. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den aufgeführten Cu-Acetoacet-2-amido-methylpyridinen, von denen im Gegensatz zu dem salzartig gebauten rotbraunen 3-Methylderivat das grüne 6-Methylderivat in Aceton und Dioxan etwas löslich ist.

4. Eigenschaften der Komplexe in fester Form

4.1 Chemisches und physikalisches Verhalten der Metallkomplexe

Die Kupfer-Komplexe der in den Tabellen 1, 2 und 3 aufgeführten Chelatbildner konnten alle in reinem Zustand isoliert werden. Es handelt sich um kristalline oder pulverige Substanzen, von denen einige einen auffallend niedrigen Schmelzpunkt besitzen. Der größte Anteil von ihnen sintert jedoch unter Zersetzung bei ca. 200°C . Sie sind an der Luft beständig und können ohne merkliche Zersetzung längere Zeit offen aufbewahrt werden*. Durch verdünnte Mineralsäuren kann der größte Teil der Cu-Komplexe wieder zersetzt werden, wodurch eine Reinigung der organischen Komponente oftmals in befriedigender Weise möglich ist. Bei einer Reihe von Cu-Acetoacet-2-amidopyridinen gelingt eine Spaltung der Komplexe mit 2n Schwefelsäure nicht vollständig, so daß eine Reinigung des Liganden auf diesem Wege nicht möglich ist. Dieses Verhalten steht in gutem Einklang mit den Komplexstabilitäten des protonierten Chelatbildners (Kap. 3.6.3.4).

Über die Löslichkeit der Komplexe in einigen organischen Lösungsmitteln gibt Tab. 22 (Tabellen Kap. 5.6) nähere Auskunft. Durch eine auffällig gute Löslichkeit in unpolaren Flüssigkeiten zeichnen sich die aliphatisch substituierten Cu-Acetoacetamide aus. So kann z.B. das Cu-Acetoacet-di-propylamid nur aus Petroleumbenzin umkristallisiert werden,

* Das grüne Co-III-Acetoacetpiperidid, das in dieser Arbeit nicht näher beschrieben ist, bildet unter Lichteinwirkung reversibel das rosa gefärbte Co-II-Chelat. Dies überrascht, da erfahrungsgemäß die Co-III-Komplexe stabiler als die Co-II-Verbindungen sind. Vielleicht kann hierin ein Grund gesehen werden für die besondere katalytische Wirkung dieser Verbindung bei der Härtung von Polyesterformmassen (106).

da es in anderen Lösungsmitteln wie Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol usw. nahezu unbegrenzt löslich ist. Selbst in 100 ml Petroleumbenzin lösen sich in der Wärme noch 30 g dieser Verbindung. Recht unterschiedlich ist die Löslichkeit der Cu-Acetoacetarylamide. Nur wenige dieser Verbindungen lösen sich gut in Chloroform, Aceton oder Alkohol. Nahezu unlöslich in den genannten Lösungsmitteln sind die Cu-Acetoacet-2-amidopyridine und -pyrimidine. Diese können nur in Pyridin gelöst werden, worin aber der Kupferkomplex erheblichen Eingriffen unterliegt. Die aus Pyridin gewinnbaren Kristallisationsprodukte sind pyridinhaltig und nicht sehr beständig.

4.2 1 : 1 - Komplex

Bei der Berechnung der Stabilitäten der Kupferchelate war für den neutralen Komplex die allgemeine Form CuA_2 angenommen worden (worin A der zweizählige Ligand des Acetoacetamids bedeutet). Die Analysen der isolierten Verbindungen bestätigen eindeutig das geforderte Verhältnis Metall : Ligand = $1/2^*$. Jedoch wird im Falle des Cu-Acetoacet-2-amido-3-nitropyridins ein 1:1-Komplex gefunden. Diese Verbindung wird erhalten, indem man zur 60°C warmen äthanolischen Lösung des Amids tropfenweise eine alkoholische Lösung von Cu-Oktat hinzufügt. Man erhält einen dunkelgrünen, kristallinen Niederschlag, der nach dem Waschen mit Äthanol und Äther an der Luft getrocknet folgende Zusammensetzung hat:

* Es wurden auch anionische Komplexe wie z.B. grüne Chromkomplexe der Zusammensetzung $\text{Cr}[\text{Acetoacet-2-amido-4-methylthiazol}]_2 \times \text{H}_2\text{O}$ ($x = \text{Cl}^-$, ClO_4^- , NO_3^-) oder rote Chromverbindungen wie $\text{Cr}[\text{Acetoacet-2-amidopyrimidin}]_2 \times \text{beobachtet}$.

Analyse	C 37,62	H 2,5	N 14,78
1:1-Komplex berechnet	C 37,97	H 2,49	N 14,76
1:2-Komplex berechnet	C 42,56	H 3,17	N 16,55

Diese Werte sprechen eindeutig für den 1:1-Komplex. (Das entsprechende 5-Nitroderivat hingegen besitzt die Form $\text{Cu}(\text{A})_2$). Wir nehmen an, daß dieser Verbindung folgender

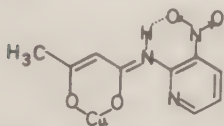


Abb: 56

Aufbau zukommt (Abb. 56).

Hiernach liegen beide Sauerstoffatome enolisiert vor und besitzen je eine volle negative Ladung. Diese Struktur entspricht der mesomeren Grenzform III, Abb. 26. Damit fin-

det die Annahme dieser Mesomerie in der Reihe der sekundären Amide durch die Darstellung dieser Verbindung eine weitere Bestätigung. Allerdings bleiben zur Klärung des Komplexes noch einige Fragen offen. 1) Wird bei der Komplexbildung das Amidproton vollständig abgespalten oder bleibt es aufgrund der H-Brücke zum O-Atom der o-Nitrogruppe erhalten, die dann mehr oder weniger in Aci-form vorliegen kann? 2) Betätigt das Kupferion in dieser Verbindung nur zwei Koordinationsstellen oder besteht die Möglichkeit einer zusätzlichen Koordination mit der Nitrogruppe oder dem Pyridinstickstoff oder muß gar ein polymerer Aufbau angenommen werden?

Aus der Titration einer dioxanhaltigen wäßrigen Lösung, die sowohl Cu-Salz als auch Chelatbildner enthält, kann über die pro Mol Komplex abgespaltenen H^+ -Ionen keine Annahme gemacht werden, da in der Nähe des Neutralpunktes sowohl der Chelatbildner als auch der Komplex eine sehr geringe Löslichkeit besitzen und in Form eines gelben Öls ausfallen. Im IR-Spektrum kann keine normale NH-Valenzschwingung zugeordnet werden, der vollkommen trockene Kupferkomplex zeigt keine OH-Absorption.

4.3 Magnetische Messungen

Bei Kupfer-II-Chelaten können magnetische Kriterien nicht zur Deutung der Bindungskonfiguration dienen, da alle drei möglichen Formen ein unpaariges Elektron enthalten und daher nicht zu unterscheiden sind.

Cu-II-Konfiguration:



Dennoch machten B.B.Ray und S.Sen (107) die bemerkenswerte Beobachtung, daß die magnetischen Momente der Kupfer-II-Komplexe sich in zwei Gruppen: 1,72 bis 1,82 B.M. und 1,90 bis 2,20 B.M. gliedern lassen. Für das kleinere Moment wird angenommen, daß das Bahnmoment des einzelnen unpaarigen, auf das äußerste 4p-Niveau gehobenen Elektrons mehr oder weniger vollständig unterdrückt wird und das Elektron somit dem Einfluß der Elektronen der benachbarten Atome und Ionen ausgesetzt ist. In Komplexen mit größerem Moment vermutet man das Elektron in einer tiefer liegenden Bahn. Demzufolge wird eine Unterscheidungsmöglichkeit gesehen zwischen kovalenten dsp^2 (Durchdringungs-) Komplexen (kleineres magnetisches Moment) und polaren oder kovalenten sp^3 -Komplexen (größeres magnetisches Moment). Verbindungen der ersten Gruppe sollten schwarz, rot oder grüngelb, die der zweiten Gruppe grün, blau oder blauviolett gefärbt sein. Aus diesem Grund wurden für einige ausgewählte Cu-Acetoacetamide die magnetischen Momente bestimmt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 15 zusammengefaßt. Die bei 16°C ermittelten

Werte liegen bei den meisten Verbindungen bei ca. 1,90 B.M.

Tab. 15: Ergebnisse der magnetischen Messungen (108)

Verbindung	Farbe	T(°C)	10 ⁶	Mol/korr.	eff.BM
Cu-Acac-o-toluidid	grün	16	2,909	1501	1,87
Cu-Acac-p-nitranilid	hellgrün	15	2,651	1532	1,89
Cu-Acac-p-nitranilid	gelb	15	2,787	1601	1,93
Cu-Acac-2-amido-6-methylpyridin	grün	16	3,019	1552	1,90
Cu-Acac-m-nitranilid	hellgrün	15	2,717	1566	1,91
Cu-Acac-2-amido-3-methylpyridin	rotbraun	16	3,083	1581	1,92
Cu-Acac-2-amido-4-methylpyridin	leuchtend gelbgrün	16	2,459	1302	1,74

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß die Farbe der Verbindung als auch die im vorigen Kapitel aufgezeichnete Isomerie sich nicht stark in den Momenten ausdrückt. Auffallend ist das kleine magnetische Moment des Cu-Acetoacet-2-amido-4-methylpyridins. Der Wert von 1,74 entspricht dem theoretischen (nur Spin) magnetischen Moment des Cu-II-Ions.

5. Experimenteller Teil

5.1 Darstellung der Kupferchelate

Die Darstellung der Kupferchelate aus wäßrigem Medium sei an folgendem Beispiel ausführlich beschrieben:

Darstellung von Cu-Acetoacet-dipropylamid

In einem 1000 ml Dreihalskolben - versehen mit Rückflußkühler, Rührer und Tropftrichter - werden 0,1 Mol Kupferacetat (H_2O) = 19,9 g, 0,2 Mol frisch destilliertes Acetoacetdipropylamid = 37,1 g und 500 ml Wasser gegeben. Durch kräftiges Rühren wird das Amid emulgiert. Unter gelindem Erwärmen auf $50^{\circ}C$ werden innerhalb von 30 Min. 200 ml 1 n Natronlauge hinzugetropft. Man erhält ein dunkelgrünes Öl, das erst nach längerem Stehen kristallin wird, dann aber gut filtriert und an der Luft getrocknet werden kann.

Reinigung: Man löst das trockene Rohprodukt (40 g) unter Erwärmen in wenig Petroleumbenzin (150 ml) und filtriert die heiße Lösung über Filterwatte. Aus dem dunkelgrünen Filtrat fällt nach Impfung mit einem Kristall des Rohproduktes der Komplex in gut ausgebildeten quadratischen Blättchen aus.

Ausbeute: 41 g = 95% d.Th. Kristallform: blaugrüne Blättchen
Schmp.: $70^{\circ}C$ *

Mg.: $C_{20}H_{36}N_2O_4Cu$ Ber.: 432,06; gef.: 427

Analyse: Ber.: C 56,2 H 8,49 N 5,61

Gef.: C 56,25 H 8,48 N 5,98

* Alle Schmelz- und Zersetzungspunkte wurden in einem Koflerblock ermittelt und sind nicht korrigiert.

Die Darstellung der Kupferchelate aus organischem Medium (wasserfrei) sei an folgendem Beispiel ausführlich beschrieben:

Darstellung von Cu-Acetoacet-2-amido-6-methylpyridin

In einem 250 ml Dreihalskolben - versehen mit Rückflußkühler, Rührer und Tropftrichter - werden 0,02 Mol = 4 g Acetoacet-2-amido-6-methylpyridin in 100 ml siedendem Diäthyläther gelöst. Man läßt langsam unter Rühren eine Lösung von 0,01 Mol = 3,5 g Cu-Oktoat* in 50 ml Äther hinzutropfen. Nach dem Abkühlen kann der erhaltene grüne Komplex abgesaugt und mit Äther gewaschen werden.

Reinigung: Das Produkt kann aus Chloroform umkristallisiert werden.

Ausbeute: 4,4 g = 99% d.Th. Kristallform: feine hellgrüne
Schmp.: 204°C Nadelchen

Mg.: $C_{20}H_{22}N_4O_4Cu$ Ber.: 445,97; gef.: 440

Analyse: Ber.: C 53,86 H 4,97 N 12,56
Gef.: C 54,02 H 5,17 N 12,26

Cu-Acetoacet-dimethylamid

0,1 Mol Kupferacetat und 0,2 Mol Acetoacetdimethylamid werden in 500 ml Wasser gelöst. Durch tropfenweise Zugabe von 200 ml 1 n Natronlauge wird bei 60°C eine dunkelgrüne Fällung des Komplexes erreicht. Die Reinigung gelingt aus Pyridin.

Ausbeute: 30 g = 94% d.Th. Kristallform: grünes Pulver
Schmp.: 180°C (Zersetzung)

Mg.: $C_{12}H_{20}N_2O_4Cu$ Ber.: 319,85; gef.: Aufgrund der zu geringen Löslichkeit nicht bestimmbar.

Analyse: Ber.: C 45,06 H 6,30 N 8,76
Gef.: C 44,73 H 6,32 N 8,52

* Die Darstellung des verwendeten Cu-Oktoates (Cu-Salz der 2-Äthylhexansäure) ist am Ende dieses Kapitels beschrieben.

Cu-Acetoacetdiäthylamid

0,1 Mol Kupferacetat und 0,2 Mol Acetoacetdiäthylamid werden in 500 ml Wasser gelöst. Durch langsames Zutropfen von 200 ml 1 n NaOH bei 70°C wird ein dunkelgrünes Öl erhalten, das über Nacht kristallisiert. Die Reinigung gelingt aus Benzol/Benzin.

Ausbeute: 34 g = 95% d.Th. Kristallform: blaugrüne Prismen
Schmp.: 95°C (Zersetzung)

Mg.: $C_{16}H_{28}N_2O_4Cu$ Ber.: 375,96 gef.: 360

Analyse: Ber.: C 51,12 H 7,51 N 7,45

Gef.: C 51,12 H 7,63 N 7,42

Cu-Acetoacetdibutylamid

0,1 Mol Kupferacetat und 0,2 Mol frisch destilliertes Acetoacetdibutylamid werden in 400 ml Wasser bei Zimmertemperatur unter starkem Rühren mit 200 ml 1 n NaOH neutralisiert. Es scheidet sich ein blaugrünes Öl ab, welches nach 24-stündigem Stehen kristallin wird. Die Reinigung des an der Luft getrockneten Produktes gelingt aus siedendem Petroleumbenzin (60-80°C).

Ausbeute: 48 g = 98% d.Th.) Kristallform: blaue Nadeln
Schmp.: 70°C

Mg.: $C_{24}H_{44}N_2O_4Cu$ Ber.: 488,17 gef.: 485,3

Analyse: Ber.: C 59,05 H 9,09 N 5,74

Gef.: C 59,34 H 8,94 N 5,65

Cu-Acetoacetylpyrrolidid

0,02 Mol Acetoacetylpyrrolidid werden in 50 ml Äther gelöst. Zu der siedenden Lösung werden 3,5 g = 0,01 Mol Kupferoktoat getropft. Nach dem Abkühlen entstehen blaugrüne Kristalle. Eine Reinigung des Produktes ist nicht mehr erforderlich.

Ausbeute: 3,1 g = 83% d.Th. Kristallform: blaue Nadeln
Schmp.: 215°C (Zers.)

Mg.: $C_{16}H_{24}N_2O_4Cu$ Ber.: 371,92 gef.: nicht bestimmbar
(zu geringe Löslichkeit)

Analyse: Ber.: C 51,67 H 6,50 N 7,53

Gef.: C 51,45 H 6,42 N 7,69

Cu-Acetoacetylperidid

0,1 Mol Kupferacetat und 0,2 Mol Acetoacetylperidid werden in 500 ml Wasser gelöst. Aus der dunkelgrünen Lösung beginnt bei gelindem Erwärmen (50-60°C) die Abscheidung des Komplexes. Die Fällung wird durch tropfenweise Zugabe von 200 ml 1 n NaOH vervollständigt. Das trockene Produkt kann in wenig Chloroform aufgelöst werden (20 g/50 ml). Die klare Lösung wird dann mit 400 ml Petroleumbenzin versehen. Nach längerem Stehen wird ein schöner kristalliner Niederschlag erhalten.

Ausbeute: 37 g = 92% d.Th. Kristallform: dunkelgrüne
Schmp.: 184°C (Zers.) Nadeln

Mg.: $C_{18}H_{28}N_2O_4Cu$ Ber.: 399,98 gef.: 396,0

Analyse: Ber.: C 54,05 H 7,06 N 7,00

Gef.: C 53,83 H 7,01 N 6,79

Cu-Acetoacetanilid

In 200 ml siedendem Äther werden 0,02 Mol Acetoacetanilid gelöst. Man läßt langsam 0,01 Mol (3,5 g) Kupferoktoat, gelöst in 50 ml Äther, hinzutropfen. Es bildet sich ein hellgrüner kristalliner Niederschlag. Die Reinigung gelingt aus Chloroform.

Ausbeute: 3,7 g = 89% d.Th. Kristallform: hellgrüne
Schmp.: 218 - 219°C (Zers.) Blättchen

Mg.: $C_{20}H_{20}N_2O_4Cu$ Ber.: 415,94 gef.: 409,0

Analyse: Ber.: C 57,75 H 4,85 N 6,74

Gef.: C 57,67 H 4,90 N 7,07

Cu-Acetoacet-o-toluidid

0,1 Mol Kupferacetat und 0,2 Mol Acetoacet-o-toluidid werden heiß (80-90°C) in 600 ml Wasser gelöst. Man läßt das Reaktionsgemisch dann ungeheizt und tropft langsam 200 ml 1 n NaOH hinzu. Es bildet sich ein dunkelgrüner Niederschlag. Das isolierte Produkt wird an der Luft getrocknet und in wenig Dichlormethan gelöst (50 g/200 ml). Zu der erhaltenen klaren Lösung wird bis zur beginnenden Trübung Cyclohexan gegeben.

Ausbeute: 34 g = 77% d.Th. Kristallform: hellgrüne Schuppen
Schmp.: 176°C (Zers.) (Lit.: 163°C)

Mg.: $C_{22}H_{24}N_2O_4Cu$ Ber.: 443,99 gef.: 445,0

Analyse: Ber.: C 59,52 H 5,45 N 6,31

Gef.: C 59,17 H 5,80 N 6,48

Cu-Acetoacet-m-xylylidid

0,2 Mol Acetoacet-m-xylylidid und 0,1 Mol Kupferacetat werden in 600 ml Wasser in der Siedehitze gelöst. Zu der dunkel blaugrünen Lösung läßt man ohne weiteres Erwärmen 200 ml 1 n NaOH hinzutropfen. Der Niederschlag wird abgetrennt, mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Zur Reinigung wird das trockene Produkt in Chloroform (10 g/100 ml) heiß gelöst und nach dem Filtrieren i.Vak. bis auf wenige ml eingengt. Durch Zugabe von 500 ml Cyclohexan wird eine kristalline Fällung erreicht (Benzin liefert ein Öl).

Ausbeute: 43 g = 91% d.Th. Kristallform: hellgrüne Schuppen
Schmp.: 216 - 220°C (Zers.)

Mg.: $C_{24}H_{28}N_2O_4Cu$ Ber.: 472,04 gef.: 476,0

Analyse: Ber.: C 61,07 H 5,99 N 5,94

Gef.: C 60,98 H 5,94 N 5,85

Cu-Acetoacet-2,4-dimethylanilid

0,2 Mol Acetoacet-2,4-dimethylanilid und 0,1 Mol Kupferacetat werden in 400 ml Wasser gelöst. Unter gelindem Erwärmen (50°C) wird tropfenweise mit 200 ml 1 n NaOH neutralisiert. Nach dem Abkühlen wird ein hellgrünes Pulver erhalten. Durch Umkristallisation aus Chloroform/Benzin kann das Produkt gereinigt werden.

Ausbeute: 39 g = 83% d.Th. Kristallform: feine grüne Nadeln
Schmp.: 205°C (Zers.) oder Blättchen

Mg.: $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_4\text{Cu}$ Ber.: 472,04 gef.: 466,0

Analyse: Ber.: C 61,07 H 5,99 N 5,94

Gef.: C 61,23 H 6,14 N 6,05

Cu-Acetoacet-m-toluidid

0,02 Mol Acetoacet-m-toluidid werden in 150 ml siedendem Äther gelöst. Es werden 0,01 Mol Cu-Oktoat (3,5 g), gelöst in 50 ml Äther, hinzuge tropft. Nach 20-minütigem Sieden kann der Komplex in der Kälte abgetrennt werden. Die Reinigung gelingt aus Chloroform.

Ausbeute: 4,2 g = 78% d.Th. Kristallform: hellgrünes Pulver
Schmp.: 170°C (Lit.: $161 - 163^{\circ}\text{C}$)

Mg.: $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4\text{Cu}$ Ber.: 443,99 gef.: nicht bestimmbar
(zu geringe Löslichkeit)

Analyse: Ber.: C 59,52 H 5,45 N 6,31

Gef.: C 59,40 H 5,61 N 6,42

Cu-Acetoacet-p-toluidid

0,02 Mol Acetoacet-p-toluidid werden in 100 ml Äther gelöst. Während in der Siedehitze 0,02 Mol Kupferacetat, gelöst in 50 ml Äther, hinzutropfen, bildet sich der Komplex als hellgrüner feiner kristalliner Niederschlag. Die Reinigung gelingt aus absolutem Äthanol.

Ausbeute: 4,2 g = 95% d.Th. Kristallform: hellgrüne Nadeln
Schmp.: 223°C (Zers.)

Mg.: $C_{22}H_{24}N_2O_4Cu$ Ber.: 443,99 gef.: nicht bestimmbar
(zu geringe Löslichkeit)

Analyse: Ber.: C 59,52 H 5,45 N 6,31

Gef.: C 59,84 H 5,69 N 6,48

Cu-Acetoacet-p-anisidid

0,02 Mol Acetoacet-p-anisidid werden in 300 ml siedendem Äther gelöst. Man läßt 0,01 Mol Kupferoktoat, gelöst in 50 ml Äther, hinzutropfen. Nach 10-minütigem Sieden wird aus der erkalteten Lösung der leuchtend grüne Komplex kristallin erhalten. Die Reinigung gelingt aus Chloroform.

Ausbeute: 3,9 g = 82% d.Th. Kristallform: grüne Prismen
Schmp.: 212°C

Mg.: $C_{22}H_{24}N_2O_6Cu$ Ber.: 475,99 gef.: 484,0

Analyse: Ber.: C 55,51 H 5,08 N 5,89

Gef.: C 55,55 H 5,41 N 6,14

Cu-Acetoacet-m-anisidid

Acetoacet-m-anisidid (0,02 Mol) wird in 50 ml Aceton gelöst. In die siedende Lösung werden 0,01 Mol Kupferoktoat, gelöst in 30 ml Aceton, getropft. Man erwärmt das Reaktionsgemisch ca. 20 Min. auf dem Wasserbad. Nach dem Abkühlen wird der Komplex in schön kristalliner Form erhalten. Die Reinigung gelingt aus Chloroform.

Ausbeute: 3,6 g = 75% d.Th. Kristallform: hellgrüne Blättchen
Schmp.: 200°C

Mg.: $C_{22}H_{24}N_2O_6Cu$ Ber.: 475,99 gef.: nicht bestimmbar
(zu geringe Löslichkeit)

Analyse: Ber.: C 55,51 H 5,08 N 5,89

Gef.: C 55,62 H 5,21 N 6,02

Cu-Acetoacet-o-anisidid

0,02 Mol Acetoacet-o-anisidid werden in 200 ml Äther gelöst. Es wird bis zum Sieden erwärmt und 0,01 Mol Kupferoktoat, gelöst in 50 ml Äther, hinzugetropft. Nach ca. 30 Min. läßt man das Reaktionsgemisch erkalten und trennt den erkalteten Komplex von der Mutterlauge. Der Komplex kann aus Dioxan umkristallisiert werden.

Ausbeute: 4,65 g = 98% d.Th. Kristallform: tiefgrüne Prismen
Schmp.: 192°C

Mg.: $C_{22}H_{24}N_2O_6Cu$ Ber.: 475,99 gef.: 464

Analyse: Ber.: C 55,51 H 5,08 N 5,89

Gef.: C 55,28 H 5,17 N 6,25

Cu-Acetoacet-2,4-dimethoxyanilid

0,2 Mol Acetoacet-2,4-dimethoxyanilid und 0,1 Mol Kupferacetat werden in 40 ml heißem Wasser gelöst (80°C). Aus der dunkelgrünen Lösung bildet sich, während 200 ml 1 n NaOH zutropfen, ein hellgrüner Niederschlag. Nach 30 Min. läßt man das Reaktionsgemisch erkalten. Das lufttrockene Rohprodukt wird in möglichst wenig Dichlormethan kalt gelöst (ca. 5/50 ml), über Filterwatte filtriert und mit Petroleumbenzin versehen. Nach einiger Zeit beginnt der reine Komplex in hellgrünen Nadeln auszukristallisieren.

Ausbeute: 52 g = 99% d.Th. Kristallform: hellgrüne Nadeln
Schmp.: 174°C

Mg.: $C_{24}H_{28}N_2O_8Cu$ Ber.: 536,04 gef.: 526,0

Analyse: Ber.: C 53,78 H 5,27 N 5,23

Gef.: C 53,24 H 5,41 N 5,38

Cu-Acetoacet-2,5-dimethoxyanilid

Acetoacet-2,5-dimethoxyanilid (0,2 Mol) und 0,1 Mol Kupferacetat werden in 500 ml Wasser durch Erwärmen auf 60-70°C gelöst. Der entstandene Kupferkomplex fällt als hellgrünes Pulver aus. Durch Zugabe von 200 ml 1 n NaOH wird die Fällung vervollständigt. Das Produkt wird warm abgesaugt und mit Aceton gewaschen (rötliches Filtrat). Der trockene Komplex wird dann in siedendem Chloroform gelöst (4 g/100 ml). Nach dem Filtrieren der Lösung gibt man Cyclohexan hinzu (30 ml/100 ml CHCl_3). Über Nacht erhält man ein schönes Kristallines Produkt.

Ausbeute: 51 g = 95% d.Th. Kristallform: hellgrüne Blättchen
Schmp.: 228°C

Mg.: $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_8\text{Cu}$ Ber.: 536,04 gef.: 535,0

Analyse: Ber.: C 53,78 H 5,27 N 5,23

Gef.: C 53,80 H 5,61 N 5,23

Cu-Acetoacet-p-chloranilid

0,02 Mol Acetoacet-p-chloranilid werden in 60 ml siedendem Aceton gelöst. Anschließend läßt man 0,01 Mol Cu-Oktoat, gelöst in 40 ml Aceton, hinzutropfen. Während das Reaktionsgemisch abkühlt, fällt der Komplex in Form kleiner grüner Tafeln aus. Die Reinigung gelingt aus absolutem Äthanol.

Ausbeute: 4,8 g = 100% d.Th. Kristallform: kleine grüne
Schmp.: 227°C Tafeln

Mg.: $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4\text{Cl}_2\text{Cu}$ Ber.: 484,83 gef.: 484,0

Analyse: Ber.: C 49,55 H 3,74 N 5,78

Gef.: 49,92 H 4,04 N 5,86

Cu-Acetoacet-m-chloranilid

0,03 Mol Cu-Acetat und 0,06 Mol Acetoacet-m-chloranilid werden in 300 ml Wasser heiß (80°C) gelöst. Man läßt bei einer Temperatur von 60°C innerhalb einer Stunde 60 ml 1 n NaOH hinzutropfen. Es bildet sich ein hellgrüner Niederschlag. Der Komplex wird abgetrennt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Verbindung kann aus Dioxan umkristallisiert werden.

Ausbeute: 14,8 g = 92% d.Th. Kristallform: hellgrünes
Schmp.: 232°C Pulver

Mg.: $C_{20}H_{18}N_2O_4Cl_2Cu$ Ber.: 484,83 gef.: nicht bestimmbar

Analyse: Ber.: C 49,55 H 3,74 N 5,78

Gef.: C 49,40 H 3,78 N 5,57

Cu-Acetoacet-o-chloranilid

Acetoacet-o-chloranilid (0,2 Mol) und 0,1 Mol Kupferacetat werden heiß (80°C) in 500 ml Wasser gelöst. Zu der dunkelgrünen Lösung läßt man bei 50°C 200 ml 1 n NaOH hinzutropfen. Man erhält ein olivgrünes Granulat, das sich gut filtrieren und mit Wasser waschen läßt. Zur Reinigung des trockenen Produktes wird es in Chloroform aufgelöst, über Filterwatte filtriert und mit Cyclohexan gefällt.

Ausbeute: 40 g = 83% d.Th. Kristallform: olivgrüne Prismen
Schmp.: 204°C

Mg.: $C_{20}H_{18}N_2O_4Cl_2Cu$ Ber.: 484,83 gef.: 483,0

Analyse: Ber.: C 49,55 H 3,74 N 5,78

Gef.: C 49,81 H 4,00 N 5,43

Cu-Acetoacet-2-methyl-3-chloranilid

0,02 Mol Acetoacet-2-methyl-3-chloranilid und 0,01 Mol Kupfernitrattrihydrat werden in 200 ml heißem Wasser (80°C) gelöst. Man läßt langsam 20 ml 1 n NaOH hinzutropfen. Es bilden sich dunkelgrüne Kristalle. Zur Reinigung wird das

trockene Rohprodukt in warmem Chloroform gelöst und mit Cyclohexan zur Fällung gebracht.

Ausbeute: 3,85 g = 75% d.Th. Kristallform: dunkelgrüne
Schmp.: 195°C Prismen

Mg.: $C_{22}H_{22}N_2O_4Cl_2Cu$ Ber.: 512,89 gef.: nicht bestimmbar

Analyse: Ber.: C 51,52 H 4,32 N 5,46

Gef.: C 51,38 H 4,52 N 5,27

Cu-Acetoacet-2-methyl-5-chloranilid

0,02 Mol Acetoacet-2-methyl-5-chloranilid werden in 150 ml siedendem Äther gelöst. Während langsam 0,01 Mol Kupferoktoat, gelöst in 50 ml Äther, hinzutropfen, fällt der gebildete Komplex als graugrünes Granulat aus. Die Reinigung gelingt unbefriedigend aus Dioxan.

Ausbeute: 4,75 g = 93% d.Th. Kristallform: olivgrünes
Schmp.: 205 - 209°C Pulver

Mg.: $C_{22}H_{22}N_2O_4Cl_2Cu$ Ber.: 512,89 gef.: 508

Analyse: Ber.: C 51,52 H 4,32 N 5,46

Gef.: C 52,26 H 4,67 N 5,61

Cu-Acetoacet-2,5-dichloranilid

0,02 Mol Acetoacet-2,5-dichloranilid werden in 100 ml Chloroform gelöst. Zu der siedenden Lösung tropft man eine Lösung von 0,01 Mol Kupferoktoat in 70 ml Äther. Der Komplex entsteht spontan. Der hellgrüne Niederschlag wird abgesaugt und mit Äther gewaschen. Aufgrund der außerordentlich geringen Löslichkeit dieser Verbindung in allen bekannten organischen Lösungsmitteln ist eine Umkristallisation nicht möglich. Das erhaltene Produkt ist jedoch sehr rein.

Ausbeute: 5,5 g = 100% d.Th. Kristallform: hellgrünes
Schmp.: 250°C Pulver

Mg.: $C_{20}H_{16}N_2O_4Cl_4Cu$ Ber.: 553,732 gef.: nicht bestimmbar

Analyse: Ber.: C 43,38 H 2,91 N 5,06

Gef.: C 43,45 H 3,08 N 5,16

Cu-Acetoacet-p-nitranilid (grün)

0,02 Mol Acetoacet-p-nitranilid werden in 150 ml siedendem Aceton gelöst. Man läßt langsam 0,01 Mol Kupferoktoat, gelöst in 50 ml Aceton, hinzutropfen. Es bildet sich ein hellgrüner kristalliner Niederschlag. Nach dem Erkalten der Lösung ist die Fällung vollständig.

Ausbeute: 3,64 g = 72% d.Th. Kristallform: hellgrüne Nadeln
Schmp.: 262°C (Lit.: 258°C)

Mg.: $C_{20}H_{18}N_4O_8Cu$ Ber.: 505,94 gef.: nicht bestimmbar

Analyse: Ber.: C 47,47 H 3,59 N 11,08

Gef.: C 47,84 H 3,76 N 10,94

Cu-Acetoacet-p-nitranilid (gelb)

0,02 Mol Acetoacet-p-nitranilid werden in 450 ml Äther gelöst. Bei Zimmertemperatur werden 0,01 Mol Kupferoktoat, gelöst in 50 ml Äther, hinzugetropft. Der Kupferkomplex fällt als hellgelbes Pulver an.

Ausbeute: 3,5 g = 70% d.Th. Kristallform: amorphes gelbes
Schmp.: 230°C (Lit.: 228°C) Pulver

Mg.: $C_{20}H_{18}N_4O_8Cu$ Ber.: 505,94 gef.: nicht bestimmbar

Analyse: Ber.: C 47,47 H 3,59 N 11,08

Gef.: C 47,74 H 3,88 N 10,76

Cu-Acetoacet-m-nitranilid

Zu einer siedenden Lösung von 0,02 Mol Acetoacet-m-nitranilid in 100 ml Aceton werden langsam 0,01 Mol Kupferoktoat, gelöst in 50 ml Aceton, getropft. Es bildet sich ein hellgrüner kristalliner Niederschlag. Dieser wird abgetrennt, mit Äther gewaschen und an der Luft getrocknet.

Ausbeute: 4,95 g = 98% d.Th. Kristallform: grüne Nadeln
Schmp.: 252°C (Zers.)

Mg.: $C_{20}H_{18}N_4O_8Cu$ Ber.: 505,94 gef.: nicht bestimmbar

Analyse: Ber.: C 47,47 H 3,59 N 11,08

Gef.: C 47,49 H 3,76 N 11,08

Cu-Acetoacet-o-nitranilid

Zu einer siedenden Lösung von 0,02 Mol Acetoacet-o-nitranilid in 150 ml Äther werden 0,01 Mol Kupferoktoat, gelöst in 50 ml Äther, hinzugetropft. Es wird ein gelbes Produkt erhalten.

Ausbeute: 3,6 g = 71% d.Th. Kristallform: gelbe dünne Blättchen
Schmp.: 228°C (Zers.) (Lit.: 226°C)

Mg.: $C_{20}H_{18}N_4O_8Cu$ Ber.: 505,94 gef.: nicht bestimmbar

Analyse: Ber.: C 47,47 H 3,59 N 11,08

Gef.: C 47,65 H 3,62 N 11,01

Cu-Acetoacet-benzylamid

0,02 Mol Acetoacetbenzylamid werden in 200 ml siedendem Äther gelöst. Während man 0,01 Mol Kupferoktoat, gelöst in 50 ml Äther, hinzutropft, fällt der entstandene Komplex hellgrün aus. Die Reinigung des trockenen Rohproduktes gelingt aus Chloroform.

Ausbeute: 3,0 g = 67% d.Th. Kristallform: hellgrüne Schuppen
Schmp.: 205 - 208°C

Mg.: $C_{22}H_{24}N_2O_4Cu$ Ber.: 441,99 gef.: nicht bestimmbar

Analyse: Ber.: C 59,51 H 5,45 N 6,35

Gef.: C 59,23 H 5,70 N 6,49

Cu-Acetoacetnaphthylamid

Acetoacetnaphthylamid (0,02 Mol) wird in 300 ml siedendem Äther gelöst. Man läßt langsam 0,01 Mol Kupferoktoat, gelöst in 50 ml Äther, hinzutropfen. Aus der blaugrünen Lösung fällt bald ein kristalliner Niederschlag. Das trockene Rohprodukt wird aus Chloroform/Cyclohexan umkristallisiert.

Ausbeute: 3,76 g = 73% d.Th. Kristallform: grüne Blättchen
Schmp.: 219°C

Mg.: $C_{28}H_{24}N_2O_4Cu$ Ber.: 516,06 gef.: 490

Analyse: Ber.: C 65,17 H 4,69 N 5,43

Gef.: C 65,45 H 5,10 N 5,89

Cu-1-Chloracetoacet-p-toluidid

Aus einer siedenden Lösung von 0,02 Mol 1-Chloracetoacet-p-toluidid in 150 ml Äthanol fällt der Komplex, während eine Lösung von 0,01 Mol Kupferoktoat in 50 ml Äthanol hinzutropft. Das erhaltene Rohprodukt kann aus Aceton umkristallisiert werden.

Ausbeute: 4,7 g = 92% d.Th. Kristallform: hellgrüne Nadeln Schmp.: $176^{\circ}C$

Mg.: $C_{22}H_{22}N_2O_4Cl_2Cu$ Ber.: 512,29 gef.: nicht bestimmbar

Analyse: Ber.: C 51,52 H 4,32 N 5,46

Gef.: C 51,03 H 4,57 N 5,29

Cu-Acetoacet-2-amido-5-methylpyridin

0,02 Mol Acetoacet-2-amido-5-methylpyridin werden in 150 ml siedendem Äther gelöst. Anschließend läßt man 0,01 Mol Kupferoktoat, gelöst in 50 ml Äther, hinzutropfen. Nach 60-minütigem Sieden unter Rückfluß läßt man das Reaktionsgemisch abkühlen. Man erhält ein gelbgrünes Rohprodukt, das aus Chloroform umkristallisiert wird.

Ausbeute: 3 g = 68% d.Th. Kristallform: gelbgrünes Granulat Schmp.: $216^{\circ}C$

Mg.: $C_{20}H_{22}N_4O_4Cu$ Ber.: 445,97 gef.: nicht bestimmbar

Analyse: Ber.: C 53,86 H 4,97 N 12,56

Gef.: C 54,43 H 5,70 N 11,94

Cu-Acetoacet-2-amido-4-methylpyridin

10 g des bei der Synthese von Acetoacet-2-amido-5-methylpyridin erhaltenen Rohproduktes werden in 200 ml Äther gelöst. Unter gelindem Erwärmen gibt man tropfenweise 0,02 Mol Kupferoktoat in 70 ml Äther hinzu, bis die Blaufärbung durch das Kupferoktoat nicht mehr verschwindet. Man erhält ein leuchtend grünes Produkt, dessen Umkristallisation nur aus Pyridin gelingt, worin für die Reinheit kein Vorteil gesehen werden kann.

Ausbeute: 4.1 g

Kristallform: grünes Granulat

Schmp.: (Rohpr.) 198°C

Mg.: $C_{20}H_{22}N_4O_4Cu$ Ber.: 445,97 gef.: nicht bestimmbar

Analyse: Ber.: C 53,86 H 4,97 N 12,56

Gef.: C 53,85 H 5,44 N 12,49

Cu-Acetoacet-2-amido-3-methylpyridin

10 g des bei der Synthese des Acetoacet-2-amido-3-methylpyridins anfallenden Rohproduktes werden in 150 ml Aceton kalt gelöst. Zu dieser Lösung läßt man langsam eine 0,1 n Lösung von Kupferoktoat in Aceton hinzutropfen, bis keine Fällung des kupferfarbenen Komplexes mehr erfolgt. Das erhaltene Rohprodukt wird abfiltriert und 20 Min. in siedendem Aceton gewaschen. (Der rotbraune Komplex kann auch aus Wasser erhalten werden).

Ausbeute: 3 g

Kristallform: rotbraune

Schmp.: (Rohpr.) 242°C (Zers.)

Blättchen

Mg.: $C_{20}H_{22}N_4O_4Cu$ Ber.: 445,97 gef.: nicht bestimmbar

Analyse: Ber.: C 53,86 H 4,97 N 12,56

Gef.: C 54,32 H 5,49 N 12,28

Cu-Acetoacet-2-amido-4,6-dimethylpyridin

Zu einer siedenden Lösung von 0,02 Mol Acetoacet-2-amido-4,6-dimethylpyridin tropft man eine Lösung von 0,01 Mol Kupferoktoat in 50 ml Äther. Es fällt der Komplex als leuchtend grünes Granulat aus. Die Umkristallisation gelingt nur unbefriedigend aus Dioxan oder Pyridin.

Ausbeute: 4,15 g = 87% d.Th. Kristallform: grüne Schuppen
Schmp.: 193°C

Mg.: $C_{22}H_{26}N_4O_4Cu$ Ber.: 474,02 gef.: 452

Analyse: Ber.: C 55,74 H 5,53 N 11,82
Gef.: C 56,18 H 5,76 N 11,80

Cu-Acetoacet-2-amidopyridin

0,02 Mol Acetoacet-2-amidopyridin werden in 300 ml siedendem Äther (oder Aceton) gelöst. Während eine Lösung von 0,01 Mol Kupferoktoat in 50 ml Äther (Aceton) hinzutropft, fällt der Komplex grünlich-gelb aus. Das Produkt kann nur in Pyridin aufgelöst werden, man erhält jedoch ein grünes pyridinhaltiges Kristallisat zurück.

Ausbeute: 4,1 g = 99% d.Th. Kristallform: grünlich gelbes
Schmp.: 215°C Granulat

Mg.: $C_{18}H_{18}N_4O_4Cu$ Ber.: 417,91 gef.: nicht bestimmbar

Analyse: Ber.: C 51,73 H 4,34 N 13,41
Gef.: C 52,23 H 4,57 N 13,17

Cu-Acetoacet-2-amido-3-nitropyridin

Man löst 0,01 Mol Acetoacet-2-amido-3-nitropyridin in 100 ml warmen Äthanol (60°C) und gibt tropfenweise 50 ml einer alkoholischen Lösung von 0,01 Mol Kupferoktoat hinzu. Der dunkelgrüne kristalline Niederschlag wird abfiltriert, mit Äthanol und Äther gewaschen und i.Vak. getrocknet.

Ausbeute: 1,95 g = 68% d.Th. Kristallform: dunkelgrüne
Schmp.: 340°C (Zers.) Blättchen

Mg.: $C_9H_7N_3O_4Cu$ 1:1-Komplex Ber.: 284,719

Gef.: nicht bestimmbar

Analyse: Ber.: C 37,97 H 2,49 N 14,76

Gef.: C 37,62 H 2,50 N 14,78

Cu-Acetoacet-2-amido-5-nitropyridin

1,8 g Acetoacet-2-amido-5-nitropyridin (0,008 Mol) werden in 80 ml Äther und 30 ml Aceton warm gelöst. Man gibt eine ätherische Lösung von 1,4 g Kupferoktoat tropfenweise hinzu. Der hellgrüne, fein kristalline Komplex wird abfiltriert und mit Aceton und Äther gewaschen.

Ausbeute: 1,5 g = 74% d.Th. Kristallform: hellgrüne Prismen
Schmp.: $242^{\circ}C$ (Zers.)

Mg.: $C_{18}H_{16}N_6O_8Cu$ Ber.: 507,91 gef.: nicht bestimmbar

Analyse: Ber.: C 42,57 H 3,18 N 16,55

Gef.: C 43,00 H 3,44 N 17,00

Cu-Acetoacet-2-amido-5-chlorpyridin

Man löst unter Erwärmen 2,1 g (0,01 Mol) Acetoacet-2-amido-5-chlorpyridin in 80 ml Äther und 20 ml Aceton. Zu der klaren Lösung gibt man tropfenweise eine Lösung von 2 g Kupferoktoat (geringer Überschuß) in 30 ml Äther. Der hellgrüne, fein kristalline Niederschlag wird abfiltriert, mit Aceton und Äther gewaschen und i.Vak. getrocknet.

Ausbeute: 2,2 g = 90% d.Th. Kristallform: hellgrüne Prismen
Schmp.: $255^{\circ}C$ (Zers.)

Mg.: $C_{18}H_{16}N_4O_4Cl_2Cu$ Ber.: 486,81 gef.: nicht bestimmbar

Analyse: Ber.: C 44,41 H 3,31 N 11,51

Gef.: C 44,12 H 3,65 N 11,91

Cu-Acetoacet-2-amido-5-brompyridin

In einer Mischung von 80 ml Äther und 30 ml Aceton werden in der Wärme 1,1 g (0,004 Mol) Acetoacet-2-amido-5-brompyridin gelöst. Zu der siedenden Lösung läßt man langsam 1 g Kupferoktoat in 30 ml Äther (0,003 Mol) tropfen. Es bildet sich ein hellgrüner Niederschlag, der auf dem Filter gesammelt, mit Aceton und Äther gewaschen und schließlich i.Vak. getrocknet wird.

Ausbeute: 2 g = 87% d.Th. Kristallform: hellgrünes Granulat
Schmp.: 255°C (Zers.)

Mg.: $C_{18}H_{16}N_4O_4Br_2Cu$ Ber.: 575,73 gef.: nicht bestimmbar

Analyse: Ber.: C 37,55 H 3,80 N 9,73

Gef.: C 37,28 H 2,81 N 9,78

Cu-Acetoacet-2-amidomethyl-6-methylpyridin

Man löst 0,01 Mol (2,06 g) Acetoacet-2-amidomethyl-6-methylpyridin und 0,005 Mol Kupfernitrattribydrat in 70 ml Wasser. Man tropft langsam zu der nicht erwärmten Lösung 10 ml 1 n NaOH hinzu. Es bildet sich ein dunkelgrünes Öl, das von uns nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Es besitzt eine außerordentlich gute Löslichkeit in den meisten organischen Lösungsmitteln.

Cu-Acetoacet-2-amidopyrimidin

0,02 Mol Acetoacet-2-amidopyrimidin werden in 150 ml siedendem Aceton gelöst. Zu der heißen Lösung läßt man 0,01 Mol Kupferoktoat in 50 ml Aceton hinzutropfen. Aus der dunkelolivgrün gefärbten Lösung bildet sich alsbald ein kristalliner Niederschlag, welcher abfiltriert und mit Aceton und Äther gewaschen wird.

Ausbeute: 4,7 g = 99% d.Th. Kristallform: grüne Prismen
Schmp.: 215°C

Mg.: $C_{16}H_{16}N_6O_4Cu$ Ber.: 418,89 gef.: nicht bestimmbar

Analyse: Ber.: C 45,77 H 3,84 N 20,02

Gef.: C 45,92 H 4,06 N 19,19

Cu-Acetoacet-2-amido-4,6-dimethylpyrimidin

0,02 Mol Acetoacet-2-amido-4,6-dimethylpyrimidin werden in 200 ml Äther gegeben. (Die Auflösung gelingt nicht vollständig). Zu der siedenden Lösung tropft man innerhalb von 30 Min. 0,01 Mol Kupferoktoat, gelöst in 50 ml Äther. Der hellgrüne Niederschlag wird abfiltriert, mit Äther gewaschen und getrocknet. Die Reinigung gelingt aus Chloroform/Cyclohexan.

Ausbeute: 4,7 g = 99% d.Th. Kristallform: grüne Schuppen
Schmp.: 158°C

Mg.: $C_{20}H_{24}N_6O_4Cu$ Ber.: 476 gef.: nicht bestimmbar

Analyse: Ber.: C 50,47 H 5,08 N 17,66

Gef.: C 50,24 H 5,23 N 17,83

Cu-Acetoacet-2-amido-4,6-dichlorpyrimidin

Zu der siedenden Lösung von 0,02 Mol Acetoacet-2-amido-4,6-dichlorpyrimidin läßt man eine Lösung von 0,01 Mol Kupferoktoat in 50 ml Äther hinzutropfen. Der entstandene Kupferkomplex fällt leuchtend grün aus.

Ausbeute: 5,7 g = 99% d.Th. Kristallform: hellgrünes Granulat
Schmp.: 174°C

Mg.: $C_{16}H_{12}N_6O_4Cu$ Ber.: 557,69 gef.: nicht bestimmbar

Analyse: Ber.: C 34,46 H 2,17 N 15,07

Gef.: C 34,18 H 2,64 N 15,18

Cu-Acetoacet-2-amido-4-methylthiazol

Man löst 0,02 Mol Acetoacet-2-amido-4-methylthiazol in 100 ml siedendem Äthanol und tropft eine Lösung von 0,01 Mol Kupferoktoat in 50 ml Äthanol langsam hinzu. Aus der heißen Lösung fällt beim langsamen Abkühlen der entstandene Komplex kristallin aus. Die Reinigung gelingt aus Dioxan.

Ausbeute: 3,6 g = 79% d.Th. Kristallform: blaßgrüne Nadeln
Schmp.: 215°C (Zers.) oder Schuppen

Mg.: $C_{16}H_{18}N_4O_4Cu$ Ber.: 458,02 gef.: nicht bestimmbar

Analyse: Ber.: C 41,96 H 3,96 N 12,23

Gef.: C 42,20 H 4,10 N 12,08

Cu-Acetoacet-2-amido-6-äthoxybenzothiazol

0,02 Mol Acetoacet-2-amido-6-äthoxybenzothiazol werden in 100 ml siedendem Aceton gelöst. Man läßt langsam eine Lösung von 0,01 Mol Kupferoktoat in 50 ml Aceton hinzutropfen. Spontan fällt der entstandene Komplex als heller Niederschlag aus.

Ausbeute: 6,15 g = 99% d.Th. Kristallform: gelblich-grünes
Schmp.: 185°C (Zers.) Pulver

Mg.: $C_{26}H_{26}N_4O_6S_2Cu$ Ber.: 618,20 gef.: nicht bestimmbar

Analyse: Ber.: C 50,52 H 4,24 N 9,06

Gef.: C 50,82 H 4,36 N 9,02

Darstellung des Kupferoktoates

In einem 2 l Erlenmeyergefäß werden 1 Mol Kupferacetatmonohydrat (199 g) mit 2 Molen 2-Äthylhexansäure verrührt und langsam auf 110°C erhitzt. Man erhält eine dunkelgrüne, zähe Masse. Sobald eine kleine Probe, die, in wenig Methanol aufgelöst, in kaltes Wasser gegossen, ein dunkelgrünes Granulat liefert (kein Öl), löst man den gesamten Ansatz in 300 ml Methanol und gießt die Lösung unter kräftigem Rühren in 2 ml möglichst kaltes Wasser. Das Kupferoktoat fällt als

dunkelgrün gefärbtes Granulat aus, welches sich gut filtrieren und mit kaltem Wasser waschen läßt (Entfernung des nicht umgesetzten Kupferacetates und der Essigsäure). Man läßt das Produkt an der Luft und zuletzt im Exsikkator über CaCl_2 trocknen. Eine Probe muß sich vollständig ohne Trübung in Äther oder Chloroform lösen lassen.

Ausbeute: ca. 340 g = 92% d.Th.

5.2 Darstellung der Chelatbildner

Ein großer Teil der als Chelatbildner verwendeten Acetoacetamide konnte im Handel erworben werden. In allen Fällen wurden diese Substanzen durch Destillation oder mehrfache Umkristallisation aus Äthanol oder Benzol gereinigt, ehe sie für die Stabilitätsmessungen oder die Darstellungen der Metallkomplexe verwendet wurden.

Nur ein Teil der im folgenden aufgeführten Acetoacetamide läßt sich in befriedigender Weise nach dem Verfahren von Fierz-David und Ziegler (18) gewinnen, so daß der Reaktion von Diketen mit den Aminen der Vorzug zu geben ist.

Acetoacetyldipropylamid

In einem 500 ml Dreihalskolben - versehen mit Rückflußkühler, Rührer und Tropftrichter - werden 53 g (0,5 Mol) reines Dipropylamin in 125 ml trockenem Benzol gelöst. Unter ständigem Rühren läßt man innerhalb von 30 Min. 42 g (0,5 Mol) Diketen*, gelöst in 75 ml Benzol, hinzutropfen. Die Reaktion verläuft stark exotherm, so daß eine Kühlung

* Das eingesetzte Diketen wurde jeweils frisch destilliert.

von außen mit Wasser notwendig wird, um die Reaktionstemperatur nicht über 50°C steigen zu lassen. Nach beendeter Zugabe des Diketens läßt man das Gemisch unter ständigem Rühren langsam abkühlen. Anschließend wird das Reaktionsgemisch i.Vak. bei 20 Torr fraktioniert. Nachdem alles Benzol abdestilliert ist, wird eine Fraktion von $120-140^{\circ}\text{C}/20$ Torr aufgefangen. Diese zeigt mit Fe-III-chlorid in Äthanol eine violette Färbung. Die nochmalige Destillation dieser Fraktion liefert eine klare viskose Flüssigkeit.

Ausbeute: 70 g = 75% d.Th.

Siedepunkt: $136 - 137^{\circ}\text{C}/20$ Torr
 $130^{\circ}\text{C}/9$ Torr

Acetoacetydibutylamid

Darstellung wird wie beim Acetoacetydipropylamid durchgeführt. Man erhält eine etwas stärker viskose, klare Flüssigkeit, welche mit Fe-III-chlorid in Äthanol eine dunkelviolette Reaktion zeigt.

Ausbeute: 74 g = 70% d.Th.

Siedepunkt: $127 - 128^{\circ}\text{C}/10$ Torr

Acetoacetypyrrolidid

Frisch destilliertes Pyrrolidin (35 g = 0,5 Mol) wird in 150 ml Dichlormethan gelöst. Unter Eiskühlung werden langsam 42 g Diketen in 50 ml Dichlormethan hinzugetropft. Die Temperatur soll 5°C nicht übersteigen. Dann läßt man das Reaktionsgemisch 1 Std. bei Zimmertemperatur stehen und destilliert das Lösungsmittel i.Vak. ab. Man erhält eine schwach gelbliche Flüssigkeit. FeCl_3 -Reaktion in Wasser rot-violett. Eine Reinigung des Produktes durch fraktionierte Destillation ist mit einem großen Substanzverlust verbunden, da es sehr leicht verharzt.

Ausbeute: (Rohpr.) 85 g = 94% d.Th.

Siedepunkt: $138^{\circ}\text{C}/3$ Torr

Acetoacet-m-chloranilid

0,5 Mol frisch destilliertes m-Chloranilin (64 g) werden in 125 ml Benzol gelöst. Innerhalb von 30 Min. tropft man 0,5 Mol Diketen in 75 ml Benzol hinzu und erwärmt das Reaktionsgemisch vorsichtig bis auf 70°C. Nach 2 Std. ist die Reaktion vollendet. Aus der erkalteten Lösung wird das erhaltene Acetoacet-m-chloranilid mit Petroleumbenzin gefällt. Das sehr reine Rohprodukt wird nochmals aus Äthanol umkristallisiert. FeCl_3 -Reaktion: rot-violett.

Ausbeute: 95 g = 96% d.Th.

Schmp.: 88°C

Kristallform: farblose Blättchen.

Acetoacet-m-toluidid

Die Darstellung gelingt wie oben. Aus dem Reaktionsgemisch scheidet sich ein gelbliches Öl ab, welches in 30 ml Äther gegossen, kristallin wird. Die Reinigung gelingt aus Äthanol. FeCl_3 -Reaktion in Äthanol: blau.

Ausbeute: 89 g = 98% d.Th.

Schmp.: 55°C

Kristallform: farblose glänzende Schuppen.

Acetoacet-m-anisidid

Die Darstellung wird wie oben ausgeführt. Die Temperatur soll 60°C nicht übersteigen. Man erhält ein rot bis dunkelrot gefärbtes Öl, welches, in Äther eingegossen, fast farblose Kristalle bildet. Eine nochmalige Umkristallisation aus Äthanol ergibt ein weißes Kristallisat. FeCl_3 -Reaktion: blauviolett.

Ausbeute: 90 g = 91% d.Th.

Schmp.: 75°C

Kristallform: watteartige Nadeln

Acetoacet-p-nitranilid

0,25 Mol p-Nitranilin werden heiß in 125 ml Benzol gelöst. Man gibt 3 Tropfen konz. Phosphorsäure hinzu. Zu der schwach siedenden Lösung tropft man innerhalb von 1 Std. 0,25 Mol Diketen in 75 ml Benzol hinzu. Nach 2 Std. läßt man das Reaktionsgemisch abkühlen. Das gelb bis dunkelrot gefärbte Kristallisat wird in 150 ml 2 n NaOH aufgelöst. Die dunkelrote Lösung wird mit 1 n Salzsäure langsam angesäuert. Das Acetoacet-p-nitranilid fällt in nahezu weißen Nadeln aus. Es wird aus Äthanol nochmals umkristallisiert. FeCl_3 -Reaktion: rot (Äthanol).

Ausbeute: 44,4 g = 79% d.Th.

Schmp.: 122°C

Kristallform: farblose Nadeln.

Acetoacet-m-nitranilid

Darstellung wie beim p-Nitranilid. Das Reaktionsprodukt wird mit Cyclohexan als dunkel gefärbtes Öl ausgefällt, welches in Äther leicht kristallisiert. Das erhaltene Acetoacet-m-nitranilid wird aus Äther oder Äthanol umkristallisiert. FeCl_3 -Reaktion: blau.

Ausbeute: 50,5 g = 90% d.Th.

Schmp.: 100°C

Kristallform: gelbliche Prismen

Acetoacet-o-nitranilid

Darstellung und Reinigung wie beim p-Nitroderivat. FeCl_3 -Reaktion in Äthanol: violett.

Ausbeute: 19 g = 34% d.Th.

Schmp.: 67°C (Lit.: 65-67°C)

Kristallform: hellgelbe Nadeln

1-Chloracetoacet-p-toluidid

Nach Boese (23) reagiert Diketen mit Chlor, wobei das 1-Chloracetessigsäurechlorid entsteht. Diese sehr unbeständige reaktionsfähige Verbindung zeigt alle Reaktionen eines Säurechlorides.

Über eine eiskühlte Lösung (0°C) von 0,25 Mol Diketen in 75 ml trockenem Benzol wird unter Rühren in einer geschlossenen Apparatur - bestehend aus einem 500 ml Vierhalskolben mit Rührer, Gaseinleitungsrohr, Tropftrichter und Manometer (Sperrflüssigkeit: Öl) - solange trockenes Chlorgas geleitet, wie dieses von der Lösung aufgenommen wird. Anschließend werden in die erhaltene Lösung des 1-Chloracetessigsäurechlorids 0,5 Mol p-Toluidin, gelöst in 150 ml Benzol, getropft. Die Temperatur darf für die Reaktion $+5^{\circ}\text{C}$ nicht übersteigen. Das bei der Reaktion entstehende p-Toluidinhydrochlorid als auch ein Teil des 1-Chloracetoacet-p-toluidids fallen als weißer Kristallbrei aus. Nach beendeter Reaktion wird die Fällung mit Petroleumbenzin vervollständigt, das Produkt abfiltriert, mit Äther gewaschen und trocken gesaugt. Zur Entfernung des Hydrochlorids wird das Produkt in Wasser aufgenommen, filtriert und chloridfrei gewaschen. Es bleibt das Acetoacetamid ungelöst zurück, welches aus heißem Äthanol umkristallisiert wird.

Ausbeute: 50 g = 89% d.Th.

Schmp.: 154°C

Kristallform: glänzende farblose Schuppen

Analyse: Ber.: C 58,54 H 5,36 N 6,21

Gef.: C 58,60 H 5,41 N 6,38

Acetoacet-2-amido-3-methylpyridin

2-Amino-3-methylpyridin (0,25 Mol) wird in 125 ml Benzol gelöst. Unter ständiger Kühlung auf 5°C werden 0,25 Mol Diketen, gelöst in 75 ml Benzol, langsam hinzugetropft. Nach 30 Min. wird das Benzol i.Vak. bei 10 Torr abdestilliert.

Zurückbleibt ein gelbes Öl. FeCl_3 -Reaktion in Äthanol: blauviolett. Dieses wird in Äther gelöst und sofort mit Cu-Oktat umgesetzt (siehe Darstellung von Cu-Acetoacet-2-amido-3-methylpyridin). Läßt man die ätherische Lösung länger stehen, fällt in weißen Nadeln das 2H-Pyrido(1,2a)pyrimidon-2 aus. Keine FeCl_3 -Reaktion (siehe S. 12).

Acetoacet-2-amido-4-methylpyridin

Darstellung und weitere Verfahrensweise wie oben.

Acetoacet-2-amido-5-methylpyridin

2-Amino-5-methylpyridin (0,25 Mol) wird in 100 ml Benzol gelöst. Bei einer Temperatur von ca. 50°C werden 0,25 Mol Diketen in 75 ml Benzol hinzugesetzt. Beim Erkalten des Reaktionsgemisches fällt das Acetoacet-2-amido-5-methylpyridin kristallin aus. Zugabe von Petroleumbenzin ergibt eine zweite Fraktion. Das Produkt wird aus Äthanol umkristallisiert. FeCl_3 -Reaktion (Äthanol): rot-violett.

Ausbeute: 45 g = 94% d.Th.

Schmp.: 114°C

Kristallform: weiße Prismen.

Acetoacet-2-amido-6-methylpyridin

Darstellung wie beim 5-Methylderivat. Das Reaktionsprodukt wird mit Benzin ausgefällt und aus Äthanol gereinigt.

FeCl_3 -Reaktion: blau

Ausbeute: 47 g = 98% d.Th.

Schmp.: 78°C

Kristallform: weiße Blättchen.

Acetoacet-2-amido-5-nitropyridin

2-Amino-5-nitropyridin (0,125 Mol) wird in 200 ml heißem Benzol gelöst. Zu der schwach siedenden Lösung werden innerhalb von 4 Std. 0,5 Mol Diketen (4facher Überschuß) in 100 ml Benzol getropft. Nach einer weiteren Stunde wird von dem roten Niederschlag abfiltriert (Dieser zeigt keine FeCl_3 -Reaktion). Aus dem Filtrat wird mit Petroleumbenzin in Form orangefarbener Kristalle eine zweite Fraktion erhalten. Nach Reinigung aus Äthanol mit Holzkohle wird das nahezu farblose Acetoacet-2-amido-5-nitropyridin erhalten. FeCl_3 -Reaktion in Äthanol: rot-violett

Ausbeute: 8,9 g = 32% d.Th.

Schmp.: 174°C

Kristallform: gelbliche Nadeln oder Schuppen

Analyse: Ber.: C 48,43 H 4,06 N 18,83

Gef.: C 48,41 H 4,21 N 19,05

Acetoacet-2-amido-5-chlorpyridin

2-Amino-5-chlorpyridin (0,125 Mol) wird in 150 ml Benzol gelöst. Bei einer Temperatur von 75°C werden 0,125 Mol Diketen, gelöst in 30 ml Benzol, hinzugesetzt. Nach einer Stunde läßt man das Reaktionsgemisch erkalten. Das Acetoacet-2-amido-5-chlorpyridin fällt kristallin aus. Die Reinigung gelingt aus Äthanol. FeCl_3 -Reaktion (Äthanol): rotviolett.

Ausbeute: 17,0 g = 64% d.Th.

Schmp.: 148°C

Kristallform: weiße Prismen

Acetoacet-2-amido-5-brompyridin

8,5 g (0,033 Mol) 2-Amino-5-brompyridin werden in 60 ml Xylol heiß gelöst und 10 g Diketen (3,5facher Überschuß) in 10 ml Xylol hinzugesetzt. Man erwärmt das Reaktionsgemisch 2 Std. auf 80°C . Beim Erkalten der Lösung erhält man ein

gelbliches Kristallisat. Es wird abfiltriert und mit wenig Xylol gewaschen. Die Umkristallisation aus Äthanol liefert ein hellgelbes Produkt. FeCl_3 -Reaktion (Äthanol): blauviolett.

Ausbeute: 3,5 g = 41% d.Th.

Schmp.: 168°C

Kristallform: gelbe Blättchen

Analyse: Ber.: C 42,05 H 3,53 N 10,90

Gef.: C 42,05 H 3,81 N 11,01

Acetoacet-2-amidomethyl-6-methylpyridin

In 40 ml Äther wird 0,1 Mol 2-Aminomethyl-6-methylpyridin gelöst. Während 0,1 Mol Diketen, gelöst in 40 ml Äther, hinzutropfen, wird die Reaktionstemperatur durch Kühlung auf $0 - 5^\circ\text{C}$ gehalten. Es scheidet sich ein gelbes Öl ab, das von der ätherischen Phase getrennt wird. Aus einem Gemisch von Benzol/Cyclohexan kann das Rohprodukt gereinigt und kristallisiert werden. FeCl_3 -Reaktion (Äthanol): rot.

Ausbeute: 20 g = 97% d.Th.

Schmp.: 68°C

Kristallform: gelbe Blättchen.

Analyse: Ber.: C 64,06 H 6,84 N 13,58

Gef.: C 64,22 H 6,76 N 13,72

Acetoacet-2-amido-4,6-dimethylpyrimidin

2-Amino-4,6-dimethylpyrimidin (0,25 Mol) wird in 200 ml heißem Benzol gelöst. Zu der schwach siedenden Lösung werden 0,25 Mol Diketen, gelöst in 75 ml Benzol, langsam hinzutropft. Nach 4 Std. läßt man das Reaktionsgemisch erkalten. Man fällt das Acetoacetamid mit Petroleumbenzin aus und reinigt es aus Äthanol. FeCl_3 -Reaktion (Äthanol): blauviolett.

Ausbeute: 19,1 g = 37% d.Th.

Schmp.: 96°C

Kristallform: weiße Nadeln

Acetoacet-2-amido-4,6-dichlorpyrimidin

0,04 Mol 2-Amino-4,6-dichlorpyrimidin werden in 80 ml Xylol heiß gelöst. Man gibt 3 Tropfen konz. Phosphorsäure hinzu und tropft bei ca. 100°C 10 g Diketen (Überschuß), gelöst in 20 ml Xylol, langsam hinzu. Nach 2 Std. läßt man das Reaktionsgemisch abkühlen. Aus der bräunlichen Lösung werden helle Kristalle isoliert. Diese werden aus Äthanol und Holzkohle gereinigt. FeCl₃-Reaktion (Äthanol): rotviolett.

Ausbeute: 5 g = 80% d.Th.

Schmp.: 162°C

Kristallform: weiße Prismen

5.3 Ausführung der Stabilitätsmessungen

Die potentiometrischen Titrationsen wurden mit dem Potentiographen E 436 der Firma Metrom durchgeführt. Das Gerät war mit einer Kolbenbürette direkt gekoppelt, so daß eine kontinuierliche Aufzeichnung des pH-Wertes gegen ml Reagens erfolgte. Die Titrationsgeschwindigkeit paßte sich der Kurvensteilheit an. Die Meßgenauigkeit des Gerätes betrug bei einer Registrierung von 5 pH-Einheiten auf 25 cm Skalenbreite 0,02 pH. Die Dosiergenauigkeit der Kolbenbürette betrug bei einem Büretteninhalt von 5 ml 1,5%. Die Titrationsen erfolgten in einem doppelwandigen Glasgefäß mit einem Fassungsvermögen von 150 ml. Die Meßtemperatur wurde bei 20°C ($\pm 0,5^\circ\text{C}$) konstant gehalten, indem die Außenwand des Gefäßes mit thermostatiertem Wasser durchspült wurde. Der geschliffene Deckel des Gefäßes war mit Schliffen für ein Thermometer, die Bürettenspitze und die Meßelektrode ausgestattet.

Als Meßkette diente eine Einstabglaselektrode EA 121 Ux der Firma Metrom mit geringem Alkalifehler (0 - 14 pH; 15 - 100°C). Diese wurde mit gesättigter Natriumchloridlösung gefüllt, da in der Meßlösung vorhandene ClO_4^- -Ionen das Diaphragma einer mit Kaliumchloridlösung gefüllten Elektrode verstopften. Die Eichung der Meßanordnung (109) erfolgte mit Pufferlösungen der Firma Merck über den Bereich von pH 1 - 13. Die Genauigkeit der standardisierten Puffer betrug für die pH-Werte 1, 2, 3 - 11 $\pm 0,02$ und für die pH-Werte 12, 13 $\pm 0,05$ pH-Einheiten. Die Eichung wurde für die verschiedenen Dioxan/Wasser-Gemische durch Titration von Lösungen bekannter Perchlorsäurekonzentration in Gegenwart des bei den übrigen Messungen verwendeten Neutralsalzzusatzes (NaClO_4) überprüft und korrigiert (110).

Für die Titration wurden folgende Lösungen benutzt:

- 1) 100 ml 0,4 molare Lösung des Acetoacetamids in Wasser und Dioxan. Diese Lösungen wurden durch Einwiegen des Amids hergestellt. Die Titration ergab gleichzeitig eine Überprüfung der gewünschten Konzentration.
- 2) Eine 4 molare Lösung von Natriumperchlorat in CO_2 -freiem destilliertem Wasser.
- 3) Eine 0,1 molare Lösung von Kupferperchlorat in CO_2 -freiem destilliertem Wasser (Faktor 1,000). Diese wurde ausgehend vom Kupferperchlorathexahydrat erhalten. Der genaue Kupfergehalt wurde durch Elektrolyse eines aliquoten Teils ermittelt.
- 4) Eine 0,1 normale wäßrige Perchlorsäure-Lösung ($F = 1,000$).
- 5) Karbonatfreie 1 n Natronlauge ($F = 1,000$).

Zur Bestimmung des K_D -Wertes der Acetoacetamide bei verschiedenen Dioxangehalten wurden die in der Tabelle 16 zusammengestellten Mengen der oben aufgeführten Lösungen in das Titriergefäß pipettiert, mit Hilfe eines Magnetrührers vermischt und nach Erreichen der Meßtemperatur mit 1 n Natronlauge titriert. Die Titrationsgeschwindigkeit wurde auf ca. 1 ml/5 Min. festgelegt.

Tab. 16: Zusammensetzung der Versuchslösungen

Dioxan %	0 %	10 %	30 %	50 %	60 %	70 %
Dioxan ml	0	5	25	45	55	65
Wasser ml	80	75	55	35	25	15
Amid ml	5*	5**	5	5	5	5
HClO ₄ ml	10	10	10	10	10	10
NaClO ₄ ml	5	5	5	5	5	5

Bei den Titrationsen der Kupferperchlorat und Acetoacetamid enthaltenden Lösungen wurden die in der Tabelle 17 zusammengestellten Mengenverhältnisse verwendet. Die Konzentration des Acetoacetamids betrug das doppelte der zur Komplexbildung benötigten Menge.

Tab. 17: Zusammenstellung der Meßlösung mit Metall

Dioxan %	10 %	30 %	50 %	60 %	70 %
Dioxan ml	0	20	40	50	60
Wasser ml	55	35	15	5	5
HClO ₄ ml	20	20	20	20	10
Amid ml**	10	10	10	10	10
Cu(ClO ₄) ₂ ml	10	10	10	10	10
NaClO ₄ ml	5	5	5	5	5

* wäßrige Lösung

** dioxanhaltige Lösung

5.4 Bestimmung der Molekulargewichte

Die Molekulargewichte wurden nach dem Prinzip der thermoelektrischen Messung des Dampfdrucks (111) mit dem Osmometer der Firma "Knauer" bestimmt.

Das Gerät erlaubt Molekulargewichtsbestimmungen bei verschiedenen Temperaturen in organischen und wäßrigen Lösungen der zu analysierenden Substanzen. Die Wahl des Lösungsmittels und der Meßtemperatur richtete sich bei den Messungen nach den Löslichkeiten der Substanzen und der vom Lösungsmittel abhängigen Meßempfindlichkeit. Als Eichsubstanzen bewährten sich Phenanthren und Acetoacet-2,5-dichloranilid.

Die Berechnung des Molekulargewichtes erfolgte nach folgender Formel:

$$M = \frac{\text{Einwaage in mg}}{\text{Lösungsmittelmenge (cm}^3\text{)} \cdot \text{gefundene Molalität}}$$

In der Tabelle 18 sind die Messungen zusammengefaßt.

Tabelle 18: Zusammenfassung der Molekulargewichtsbestimmungen

Verb. Nr.	Lösungsmittel	ml	T °C	Molalität	Einwaage mg	M gef.	M ber.
2	Benzol	50	25	0,0076	136,34	349,5	375,96
2	Dioxan	10	60	0,0116	43,24	373	375,96
3	Benzol	50	25	0,0048	104,60	426,9	432,06
3	Dioxan	10	60	0,0146	60,63	415	432,06
4	CH ₂ Cl ₂	50	25	0,0045	107,40	478	488,18
4	Benzol	50	25	0,0051	128,04	504	488,18
6	CH ₂ Cl ₂	50	25	0,00485	96,0	396	399,9
6	Benzol	50	25	0,00625	121,20	388	399,9
6	Dioxan	10	60	0,0148	57,85	391	399,9
7	Dioxan	10	60	0,0154	62,75	408	415,94

* Die Nummern entsprechen den in den Tabellen 4, 5 und 6 aufgeführten Verbindungen.

Fortsetzung Seite 139

Tabelle 18 - Fortsetzung

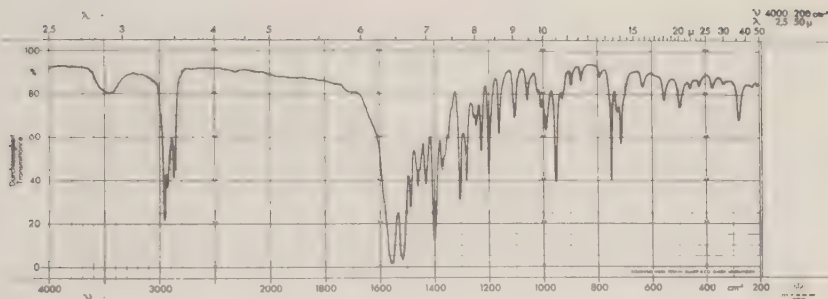
Verb. Nr.*	Lösungs- mittel	ml	T°C	Molalität	Einwaage mg	M gef.	M.ber.
8	Dioxan	10	60	0,0114	50,72	445	443,99
8	CH ₂ Cl ₂	50	25	0,0034	77,20	455	443,99
16	Dioxan	10	60	0,0094	44,81	476	472,04
11	CH Cl ₃	100	25	0,0051	245,87	483	484,83
13	Dioxan	10	60	0,0074	35,85	484	484,83
17	CHCl ₃	100	25	0,0051	236,16	466	472,04
14	Dioxan	10	60	0,0042	21,39	508	512,89
19	Dioxan	10	60	0,0063	29,25	465	475,99
21	Dioxan	10	60	0,0046	21,54	467	475,99
25	CH ₂ Cl ₂	10	25	0,0112	58,80	526	536,04
26	Dioxan	10	60	0,0038	20,33	535	536,04
29	Dioxan	10	60	0,0102	50,16	492	516,05
34	Dioxan	10	60	0,0134	58,83	440	445,97
39	Dioxan	10	60	0,0102	46,19	452	474,02

* Die Nummern entsprechen den in den Tabellen 4, 5 und 6 angeführten Verbindungen.

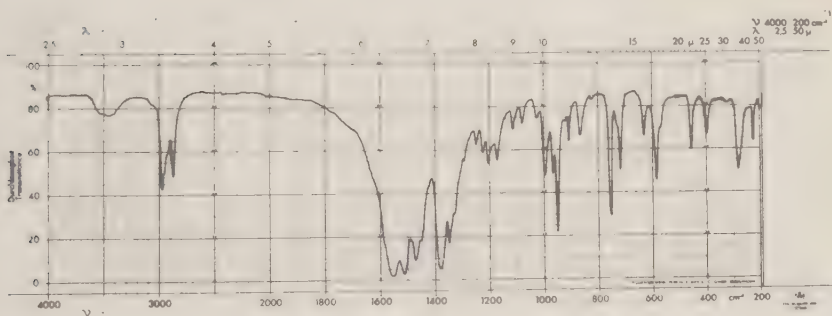
5.5 IR-Spektren

Die IR-Spektren wurden als KJ-Preßlinge mit dem Gitterspektrometer der Firma Perkin-Elmer gemessen.

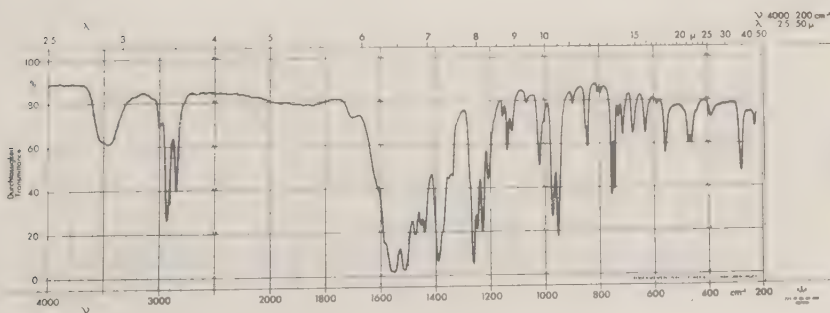
Die Preßlinge enthielten jeweils 3 mg Substanz auf 300 mg KJ.



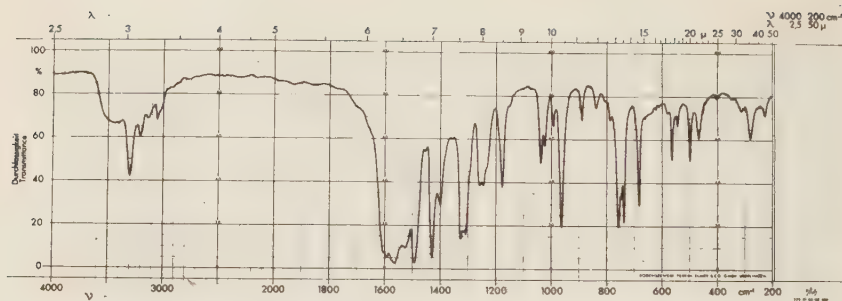
Cu-Acetoacetdibutylamid



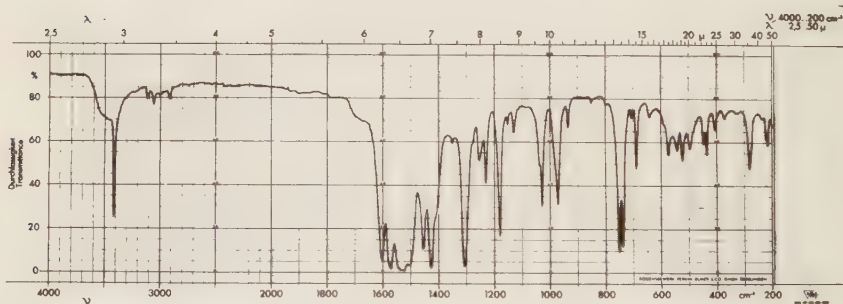
Cu-Acetoacetpyrrolidid



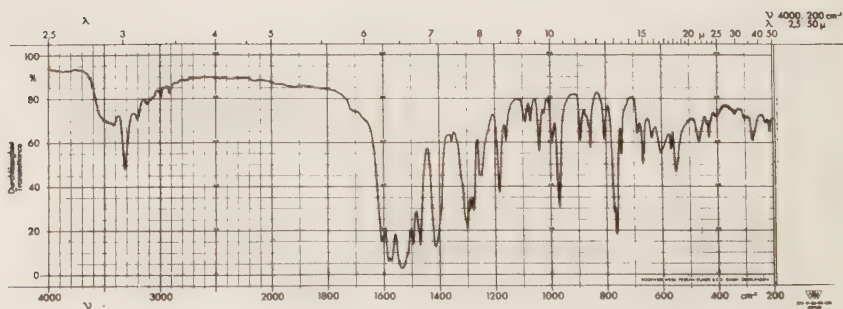
Cu-Acetoacetpiperidid



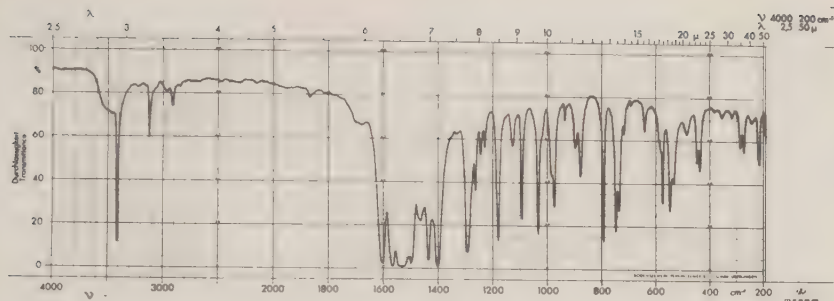
Cu-Acetoacetanilid



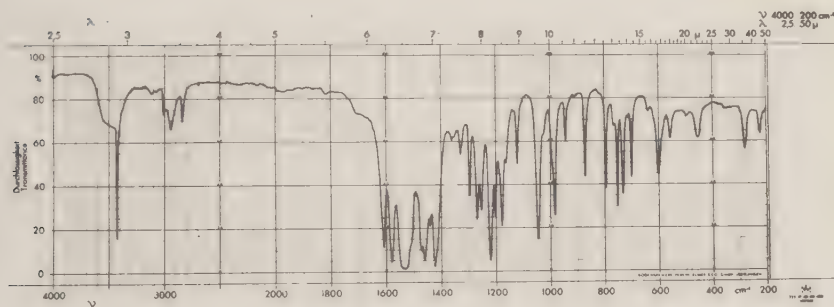
Cu-Acetoacet-o-chloranilid



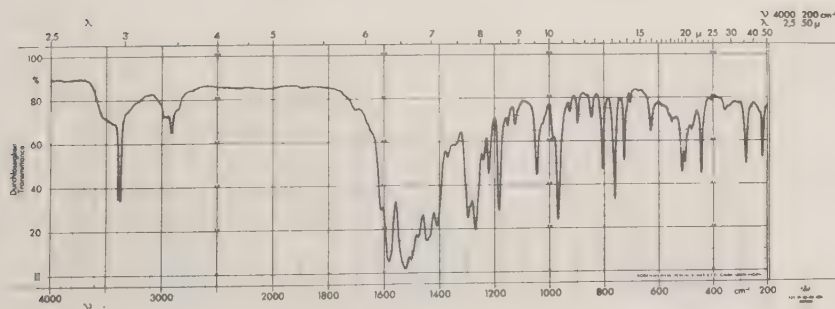
Cu-Acetoacet-m-chloranilid



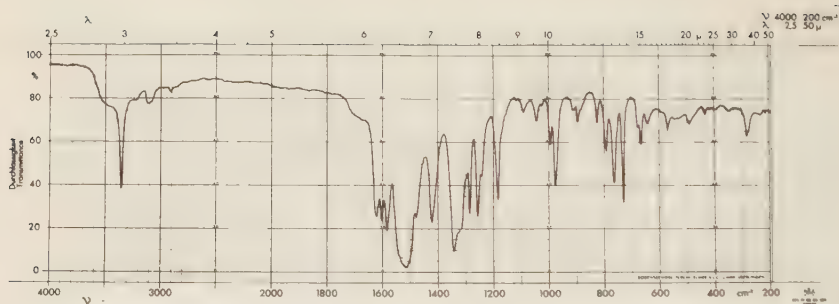
Cu-Acetoacet-2,5-dichloranilid



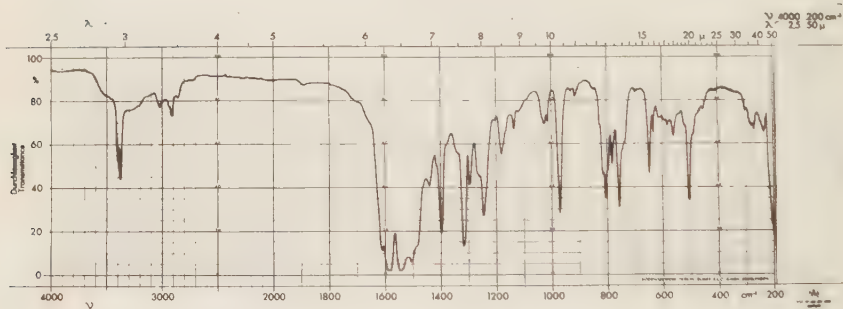
Cu-Acetoacet-2,5-dimethoxyanilid



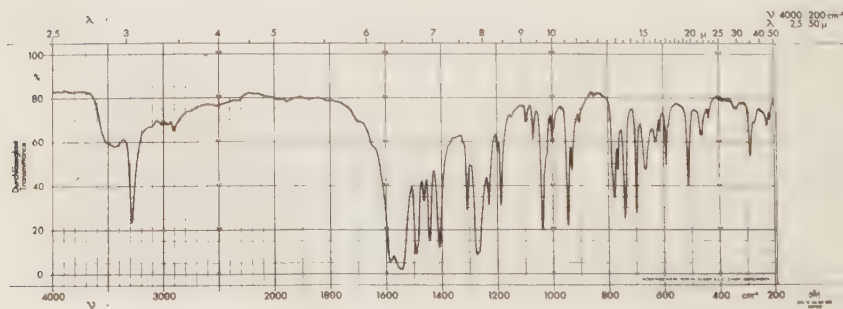
Cu-Acetoacet-m-xylylid



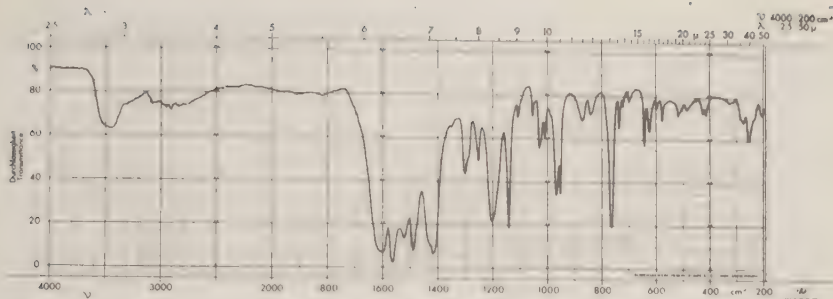
Cu-Acetoacet-m-nitranilid



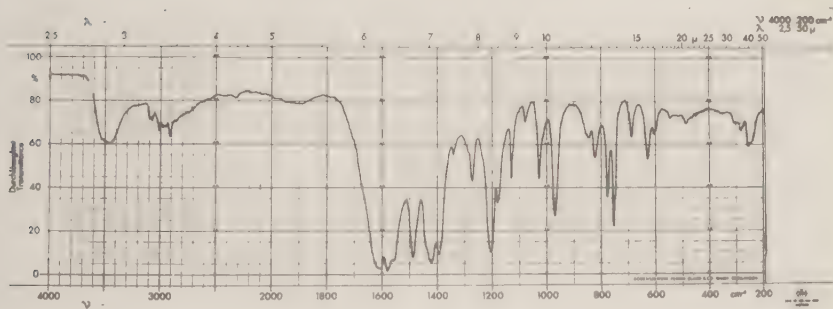
Cu-1-Chloroacetoacet-p-toluidid



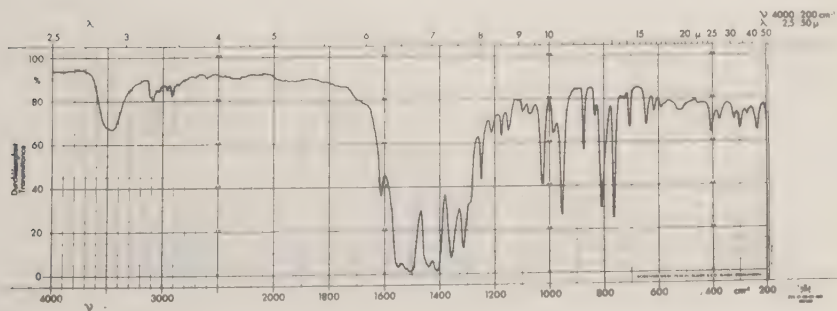
Cu-Acetoacetbenzylamid



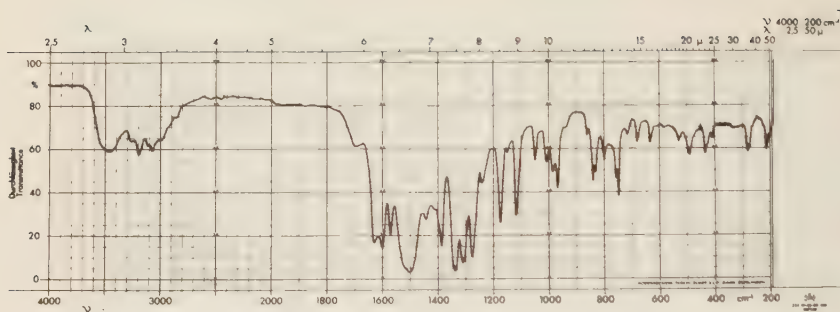
Cu-Acetoacet-2-amidopyridin



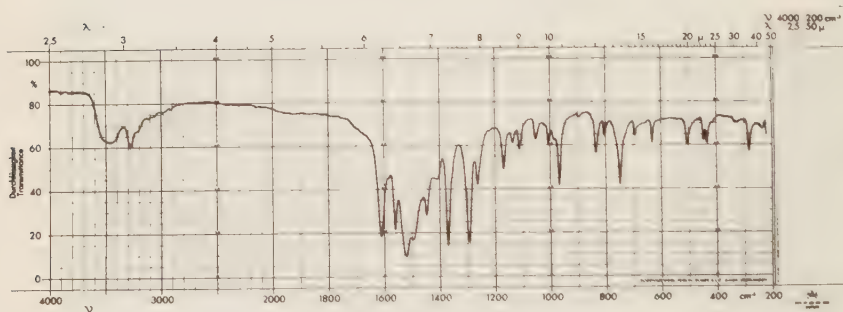
Cu-Acetoacet-2-amido-3-methylpyridin



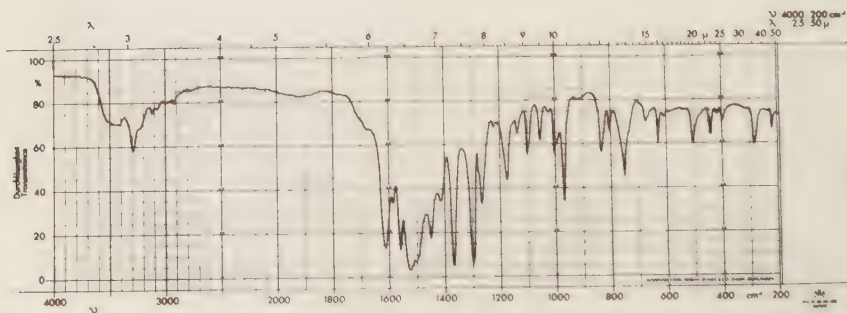
Cu-Acetoacet-2-amido-3-nitropyridin



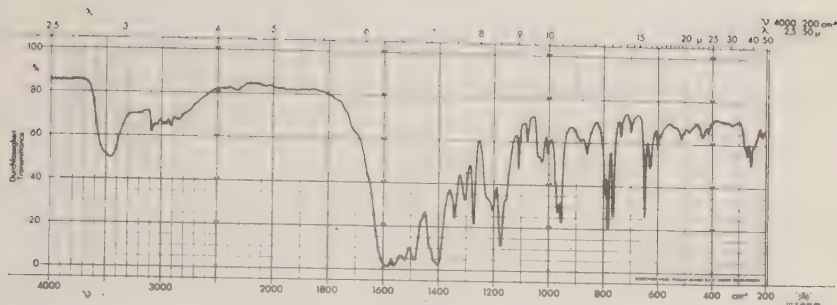
Cu-Acetoacet-2-amido-5-nitropyridin



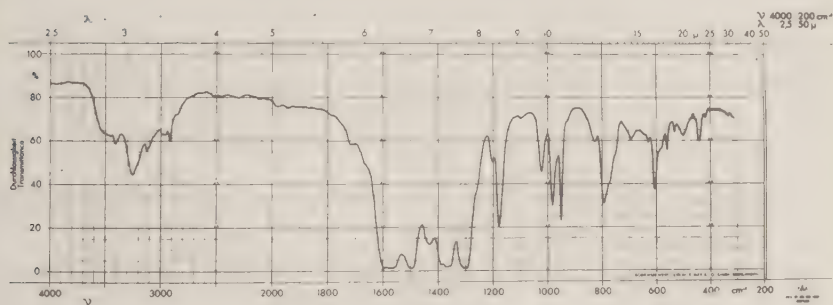
Cu-Acetoacet-2-amido-5-chlorpyridin



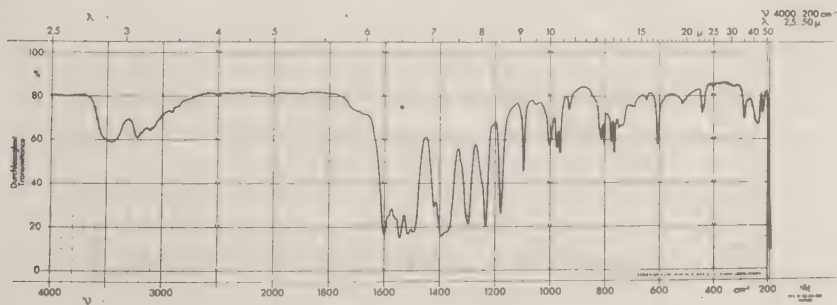
Cu-Acetoacet-2-amido-5-brompyridin



Cu-Acetoacet-2-amidopyrimidin



Cu-Acetoacet-2-amido-4,6-dimethylpyrimidin



Cu-Acetoacet-2-amido-4,6-dichlorpyrimidin

5.6 Tabellen

Tab. 19: Untersuchungen der Hammettschen Regel für die auf Dioxan = 0% extrapolierten Stabilitäten

$$\log K - \log K_0 = \sigma_R \rho$$

	pK_D	pK_1	pK_2	pK_{av}	$\frac{K_D}{pK_0}$	$\frac{K_1}{pK_0}$	$\frac{K_2}{pK_0}$	$\frac{K_{av}}{pK_0}$	R
m CH ₃	10,30	6,07	5,12	5,39	± 0	+0,13	+0,18	+0,31	-0,07
p CH ₃	10,52	6,36	5,73	6,00	-0,22	-0,16	-0,43	-0,30	-0,31
m Cl	9,98	6,12	5,50	5,76	+0,32	+0,08	-0,20	-0,06	+0,37
p Cl	9,92	6,42	5,90	6,24	+0,38	-0,22	-0,60	-0,54	+0,114
m OCH ₃	10,14	6,05	4,91	5,47	+0,16	+0,15	+0,39	+0,23	+0,115
p OCH ₃	10,42	6,30	5,50	5,75	-0,12	-0,10	-0,20	-0,05	-0,78
m NO ₂	9,72	6,20	5,36	5,64	+0,58	± 0	-0,06	+0,06	+0,71
p NO ₂	9,24	5,80	5,22	5,32	+1,06	+0,4	+0,08	+0,38	+1,27
m 2CH ₃	10,40	5,93	5,19	5,48	-0,10	+0,27	+0,11	+0,22	-0,14
H	10,30	6,20	5,30	5,70					

Die aufgeführten Daten wurden in der graphischen Darstellung Abb. 29 berücksichtigt

Tab. 20: Die der Abb. 31 zugrunde liegenden Zahlenwerte für 60% Dioxan

	pK_D	pK_1	pK_2	pK_{av}	$\frac{K_D}{pK_0}$	$\frac{K_1}{pK_0}$	$\frac{K_2}{pK_0}$	$\frac{K_{av}}{pK_0}$
p NO ₂	9,86	7,82	6,55	7,19	+1,15	+0,79	+0,42	+0,63
m NO ₂	10,39	8,14	6,81	7,48	+0,62	+0,47	+0,16	+0,36
m Cl	10,66	8,24	6,69	7,50	+0,35	+0,37	+0,28	+0,32
p Cl	10,80	8,43	6,96	7,72	+0,21	+0,18	+0,01	+0,10
m OCH ₃	11,03	8,73	6,79	7,80	-0,02	-0,12	+0,18	+0,02
m CH ₃	11,18	8,75	6,96	7,89	-0,17	-0,14	+0,01	-0,07
m 2CH ₃	10,96	8,54	6,54	7,59	+0,05	+0,07	+0,43	+0,23
p CH ₃	11,24	8,84	7,27	8,08	-0,23	-0,23	-0,30	-0,26
p OCH ₃	11,37	8,98	7,29	8,17	-0,36	-0,37	-0,32	-0,35
H	11,01	8,61	6,97	7,82				

Tab. 21: Zahlenangaben zur Abb. 32 über die Beziehungen der Stabilitäten der Arylamide in 50%igem Dioxan zur Basizität

Substituent	pK_{av} 50% Dioxan	pK_B
H	7,43	9,42
o CH ₃	6,69	9,62
m CH ₃	7,49	9,31
p CH ₃	7,73	8,87
o OCH ₃	7,21	9,51
m OCH ₃	7,42	9,80
p OCH ₃	7,77	8,71
o NO ₂	6,55	14,13
m NO ₂	7,16	11,4
p NO ₂	6,88	12,89
o Br ~ Cl	6,53	11,76
m Br ~ Cl	7,24	10,77
p Br ~ Cl	7,48	10,26

Tab. 22: Qualitative Übersicht der Löslichkeit der Cu-Komplexe in verschiedenen organischen Lösungsmitteln

Verb.	Dioxan		CHCl ₃		Aceton		Benzol		Äthanol	
Nr.	25°C	Sdh.	25°C	Sdh.	25°C	Sdh.	25°C	Sdh.	25°C	Sdh.*
1	+	+	+	+	-	+	o	-	+	+
2	+	+	+	+	+	+	-	+	-	+
3	+	+	+	+	+	+	-	+	-	+
4	+	+	+	+	+	+	-	+	-	(+)
5	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+
6	-	+	+	+	-	+	-	+	-	-
7	+	+	-	+	-	+	o	o	o	-
8	+	+	+	+	+	+	-	+	+	+
9	-	+	o	-	o	-	o	-	o	-
10	-	-	o	-	o	-	o	-	o	-
11	+	+	+	+	+	+	o	-	-	+

Zeichenerklärung: + = gut löslich; - = wenig löslich;
o = unlöslich * Sdh. = Siedehitze

Verb.	Dioxan		CHCl ₃		Aceton		Benzol		Äthanol	
Nr.	25°C	Sdh.	25°C	Sdh.	25°C	Sdh.	25°C	Sdh.	25°C	Sdh.
12	-	-	o	-	o	-	o	-	o	-
13	-	-	o	o	o	o	o	o	o	o
14	-	+	-	-	-	-	o	-	o	-
15	+	+	-	+	-	+	-	-	-	-
16	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-
17	o	+	+	+	o	-	o	-	o	+
18	o	-	o	o	o	o	o	o	o	o
19	o	-	+	+	-	+	-	+	-	-
20	+	+	o	o	-	+	o	o	-	+
21	+	+	o	o	-	+	o	o	-	+
22	o	-	o	-	o	-	o	o	o	-
23	o	-	o	-	o	-	o	o	o	-
24	-	-	o	-	-	-	o	-	-	-
25	+	+	+	+	+	+	-	+	-	-
26	o	-	+	+	-	+	-	+	-	-
27	-	+	-	-	-	+	o	o	-	-
28	o	-	-	+	-	-	o	o	-	-
29	o	+	+	+	o	-	-	-	o	-
30	o	-	o	o	o	o	o	o	o	o
31	o	-	o	o	o	o	o	o	o	o
32	-	-	-	-	o	-	o	-	o	-
33	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o
34	-	+	-	+	o	-	o	-	o	-
35	o	-	o	-	o	-	o	o	o	-
36	o	-	o	-	o	-	o	o	o	-
37	-	-	o	-	o	-	o	o	o	-
38	-	-	o	-	o	-	o	o	o	-
39	+	+	o	-	o	-	o	-	o	-
40	+	+	+	+	-	+	-	+	+	+
41	-	-	o	-	o	-	o	o	o	-
42	o	-	+	+	-	-	-	-	-	+
43	-	(+)	-	+	-	-	o	-	-	-
44	-	-	o	-	o	-	o	o	o	-
45	o	-	o	o	o	o	o	o	o	o

6. Zusammenfassung

- 1) Es wurden die Stabilitäten einer großen Zahl Kupferchelate von aliphatisch, cycloaliphatisch, alicyclisch und heterocyclisch substituierten Acetoacetamiden bezüglich der Dissoziation im Metallion und Enolation im Lösungsmittelgemisch Dioxan/Wasser bei verschiedenen Dioxangehalten potentiometrisch bestimmt.
- 2) Mit steigendem Dioxangehalt nehmen die Stabilitäten der Kupferchelate und die Enolgehalte der Chelatbildner linear zu, wodurch die Ermittlung der in reinem Wasser nicht meßbaren Stabilitäten ermöglicht wurde.
- 3) Es wurden Argumente aufgeführt, die es sehr wahrscheinlich machen, daß die Dissoziationskonstante der Enolform der Acetoacetamide - einschließlich Acetylaceton und Acetessigester - in einer wäßrigen Lösung den konstanten Wert $K_E = 10^{-8,08}$ hat.
- 4) Unter der Annahme, daß die Dissoziationskonstante K_E innerhalb der Acetoacetamide konstant ist, konnten aus der H^+ -Ionen-Konzentration (K_D) bei halber Neutralisation der Chelatbildner mit Hilfe der einfachen Beziehung
$$E \% = K_D \cdot 10^2 / K_E$$
die Enolgehalte errechnet werden.
- 5) Für die Kupferchelate der dialkylsubstituierten Acetoacetamide als auch der meta- und para-substituierten Acetoacetarylamine wurde eine lineare Stabilitätszunahme mit steigender Basizität der Aminkomponente gefunden.

- 6) Die Stabilität der Kupferchelate der Alkyl- und para-substituierten Arylamide nimmt mit steigendem Enolgehalt linear ab.
- 7) Abweichungen der ortho-substituierten Cu-Acetoacetarylamide von der Beziehung 6 konnten auf sterische Effekte zurückgeführt werden.
- 8) Als Beitrag zur Theorie der chemischen Bindung in innerkomplexen Sechsringsystemen wurden die Substituenteneinflüsse auf die Stabilität der Kupferchelate hinsichtlich ihrer induktiven, mesomeren und sterischen Effekte ausführlich diskutiert. Die aufgezeichneten Beziehungen zwischen Basizität der Aminkomponente des Amids, dem Keto-Enol-Gleichgewicht und dem Dipolmoment des Arylrestes zur Stabilität der Kupferchelate, insbesondere die Aussage der Hammett- ρ -Beziehung, erlaubten eine Abschätzung der Resonanz- und elektrostatischen Bindungsanteile in der Reihe der Arylamidkomplexe. In rein wäßriger Lösung wird die Stabilität der Kupferchelate stark durch Resonanzeinflüsse bestimmt, während in 60%igem Dioxan elektrostatische Effekte überwiegen.
- 9) Bei den Kupferacetoacetylalkylamiden konnte, verglichen mit dem Kupferacetylacetonat, keine Störung der Chelatringresonanz festgestellt werden.
- 10) Eine besonders starke Störung der Chelatringresonanz durch äußere Mesomerien wurde bei einigen Cu-Acetoacet-2-amidopyridinen gefunden, die im Falle des Cu-Acetoacet-2-amido-3-nitropyridins zur Bildung eines rein polar gebauten 1:1-Komplexes führten.

- 11) Mesomere Effekte boten eine Erklärung für das Auftreten von Farbverschiebungen in der Reihe der Cu-Acetoacet-2-amido-4- bzw. -3-methylpyridine von grün nach rotbraun und für die isomeren Cu-Acetoacet-p-nitranilide, die in einer stärker kovalenten grünen Form bzw. in einer mehr salzartig gebauten gelben Form isoliert werden konnten.
- 12) Eine große Anzahl der 45 überwiegend unbekannten Cu-Acetoacetamide wurde nach einer neuen und einfachen Methode aus Kupferoktoat und den Acetoacetamiden in rein organischen Lösungsmitteln dargestellt.
- 13) Zur Charakterisierung wurden die festen Substanzen analysiert, für einen Teil ihre Molekulargewichte ermittelt und die IR-Spektren herangezogen.
- 14) Die Darstellung einiger bislang unbekannter Acetoacetamide wurde mitgeteilt.
- 15) Bei der Reaktion von Diketen mit geeignet substituierten 2-Aminopyridinen in wäßriger Lösung wurden die entsprechenden Derivate des 2H-Pyrido [1,2a] pyrimidon 2 erhalten.

7. Literaturverzeichnis

- (1) R.L. Pelley: U.S.P. 3,304,328 (1967)
- (2) Höchster Farbwerke: Deutsches Reichspatent 98,761 (1897)
- (3) E.Knappe, D.Petri (Glasurit-Werke): DP 11 95 491 (1967)
- (4) Orlando Fla. Laboratory, B.V.Travis, F.A.Morton, H.A.Jones, J.H.Robinson: J.Econ.Entomol. 42, 686 (1949)
- (5) G.E. Utzinger: Angew.Chem. 63, 430 (1951)
- (6) L.Knorr: Liebigs Ann. 76, 236 (1886)
- (7) H.Chaplin, L.Hunter: J.chem.Soc.(London) 1939, 484
- (8) L.Claisen, K.Meyer: Ber.dtsch.chem.Ges. 35, 583 (1902)
- (9) P.Pfeiffer, H.Glaser: J.prakt.Chem. (2) 151, 145 (1938)
- (10) G.E.Utzinger: Helv.chim.Acta 35, 1359 (1952)
- (11) R.L.Belford, A.E.Martell, M.Calvin: J.inorg.Nucl.Chem. 2, 11 (1956)(London)
- (12) L.Wolf, K.Wetzel: Chem.Ber. 90, 1007 (1957)
- (13) H.J.Harries: J.inorg.Nucl.Chem. 25, 519 (1963)
- (14) R.L.Dutta, A.Syamal, S.Glosh: J.Ind.chem.Soc. 43, 526 (1966)
- (15) D.N.Sen, P.Umapathy: Ind.J.Chem. 4, 4556 (1966)
- (16) H.J.Harries: J.inorg.Nucl.Chem. 29, 2484 (1967)
- (17) W.A.Sexton: J.chem.Soc.(London) 1942, 303
- (18) H.E.Fierz-David, E.Ziegler: Helv.chim.Acta 11, 779 (1928)
- (19) J.W.Williams, J.A.Krynitzky: Org.Synth. Vol. III, S. 10 (1955)
- (20) C.D.Hurd, C.D.Keslo: J.Amer.chem.Soc. 62, 1549 (1940)
- (21) G.V.Jadhav: J.Ind.chem.Soc. 7, 669 (1930)
- (22) L.Monti, V.Cirelli: Gazz.Chim.Ital. 66, 723 (1936)
- (23) A.B.Boese: Ind.Eng.Chem. 32, 16 (1940)
- (24) F.Chick, N.Wilsmore: J.chem.Soc.(London) 1908, 946
- (25) A.B.Boese: U.S.P. 2,152,786-7 (1939)
- (26) A.B.Boese: U.S.P. 2,152,132 (1939)
- (27) W.Foerst: Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie, Bd. II, S.100, Verlag Chemie 1960
- (28) H.F.Bauer, W.C.Drinkard: J.Amer.chem.Soc. 82, 5031 (1960)
- (29) M.M.Jones: J.Amer.chem.Soc. 81, 3199 (1959)

- (30) G.Stöckelmann, A.Kettrup, H.Specker: Angew.Chem. 11, 530 (1967)
- (31) G.Bodländer: Z.physik.Chem. 9, 730 (1892)
- (32) G.Bodländer, R.Fittig: Z.physik.Chem. 39, 597 (1902)
- (33) G.Bodländer, W.Eberlein: Z.anorg.allgem.Chem. 31, 1, 458 (1902)
- (34) G.Bodländer, W.Eberlein: Z.anorg.allgem.Chem. 39, 197 (1904)
- (35) G.Bodländer, W.Eberlein: Ber. 36, 3945 (1903)
- (36) G.Bodländer: Ber. 36, 3933 (1903)
- (37) S.Winstein, H.J.Lucas: J.Amer.chem.Soc. 60, 836 (1938)
- (38) J.Rydberg: Acta chem.scand. 4, 1503 (1950)
- (39) J.Rydberg: Arkiv för Kemi 8, 101 (1955)
- (40) J.Bjerrum: Metal Ammine Formation in Aqueous Solution, P.Haase u. Sohn, Kopenhagen 1941
- (41) J.Greuthe, W.C.Fernelius: J.Amer.chem.Soc. 82, 6258 (1961)
- (42) G.v.Uitert, W.C.Fernelius, B.E.Duglas: J.Amer.chem.Soc. 75, 2736 (1953)
- (43) B.B.Martin, W.C.Fernelius: J.Amer.chem.Soc. 81, 2342 (1959)
- (44) R.M.Izatt, W.C.Fernelius, C.G.Haas, B.P.Block: J.Amer.chem.Soc. 59, 170 (1955)
- (45) R.M.Izatt, C.G.Haas, B.P.Block, W.C.Fernelius: J.Amer.chem.Soc. 58, 1133 (1954)
- (46) R.Trujillo, F.Brito: Anal.Fis.Quim. 1956, 407
- (47) B.E.Bryant: J.Amer.chem.Soc. 58, 573 (1954)
- (48) M.Calvin, K.W.Wilson: J.Amer.chem.Soc. 67, 2003 (1945)
- (49) H.L.Schläfer: Komplexbildung in Lösung, Springer Verlag 1961
- (50) G.Schwarzenbach u. Mitarb.: Helv.chim.Acta 34, 1492 (1961)
- (51) H.Irving, J.H.H.Griffiths: J.chem.Soc.(London) 1954, 213
- (52) H.Irving, H.Rossotti: J.chem.Soc.(London) 1954, 2904, 2910
- (53) D.B.Mellor, L.Malley: Nature 159, 370 (1947)
- (54) W.C.Fernelius u.Mitarb.: J.Amer.chem.Soc. 76, 375, 1696 (1954)

- (55) Chem.Soc., Special Publ., Nr. 17 (1964)
- (56) J.Feldman: Anal.Chem. 28, 1859 (1956)
- (57) A.F.Holleman, F.Richter: Lehrbuch der organischen Chemie, 35./36.Aufl., S. 290, Walter de Gruyter Berlin 1960
- (58) K.H.Meyer: Ber.dtsch.chem.Ges. 44, 2720 (1941)
- (59) L.Claisen: Liebigs Ann.Chem. 291, 25 (1896)
- (60) L.Knorr: Ber.dtsch.chem.Ges. 44, 1139 (1911)
- (61) G.Schwarzenbach, C.H.Wittwer: Helv.chim.Acta 30, 669 (1947)
- (62) G.Briegleb, W.Strohmeyer: Angew.Chem. 64, 409 (1952)
- (63) G.Schwarzenbach, K.Lutz: Helv.chim.Acta 23, 1162 (1940)
- (64) G.Schwarzenbach, E.Felder: Helv.chim.Acta 27, 1044, 1701 (1944)
- (65) G.Briegleb, W.Strohmeyer, J.Höhne: Z.Naturforsch. 8b, 219 (1953)
- (66) D.Gibson, J.Lewis, C.Oldham: Inorg.Phys.Theor.p. 1966, 1453
- (67) L.G.v.Uitert, W.C.Fernelius, B.E.Douglas: J.Amer.chem. Soc. 75, 2739 (1953)
- (68) P.Sykes: Reaktionsmechanismen der organischen Chemie, S. 205, Verlag Chemie 1964
- (69) P.B.Nikolski: Handbuch des Chemikers, Bd.III, S. 425, VEB Verlag Technik, Berlin 1957
- (70) G.E.Bacon, N.A.Curry: Proc.Roy.Soc.(London) A 235, 552 (1956)
- (71) G.E.Bacon, Rev.mod.Physics 30, 94 (1938)
- (72) M.H.Jaffé: Chem.Reviews 53, 191 (1953)
- (73) L.P.Hammett: J.Amer.chem.Soc. 59, 96 (1957)
- (74) D.H.McDaniel, H.C.Brown: J.org.Chemistry 23, 420 (1958)
- (75) H.A.Staab: Einführung in die theoretische organische Chemie, 4.Aufl., S.592, Verlag Chemie 1964
- (76) G.Kresze: Physikalische Methoden in der organischen Chemie, Teil II, Sammlung Götschen Bd. 45/45a, S. 155
- (77) H.A.Staab: Einführung in die theoretische organische Chemie, 4.Aufl., S.593, Verlag Chemie 1964

- (78) V.D.Hodgman: Handbook of Chemistry and Physics, 36, S. 1656, Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland, Ohio, 1954/55
- (79) R.B.Corey, J.Donohue: J.Amer.chem.Soc. 72, 2899 (1950)
- (80) R.B.Corey: Fortschr.Chem.organ.Naturst. 8, 310 (1951)
- (81) H.A.Staab: Einführung in die theoretische organische Chemie, 4.Aufl., S.185, Verlag Chemie 1964
- (62) B.J.Russel, A.R.Thompson: Spektrochim. Acta 8, 138 (1956)
- (83) E.G.Cox, K.C.Webster: J.chem.Soc.(London) 1935, 731
- (84) L.J.Bellamy: Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution, 2.Aufl., S. 157, Dr.D.Steinkopff Verlag, Darmstadt 1966
- (85) K.E.Richards, A.R.Thompson: J.chem.Soc.(London) 1947, 1248
- (86) H.M.Randall, R.G.Fowler, N.Fuson, I.R.Dangl: Infrared Determination of Organic Structures. (D.Van Nostrand, Company Inc., New York 1949)
- (87) S.E.Darmon, G.B.B.M. Sutherland: Nature 164, 440 (1949)
- (88) W.T.Astbury, C.E.Dalglish, S.E.Darmon, G.B.B.M.Sutherland: Nature 162, 596 (1948)
- (89) N.V.Sidgwick: J.chem.Soc.(London) 1941, 433
- (90) N.V.Sidgwick: The Electronic Theory of Valency, Oxford University Press, London 1927
- (91) F.Seel: Grundlagen der analytischen Chemie und der Chemie in wässrigen Systemen, S. 247 ff., Verlag Chemie 1955
- (92) J.W.Baker, W.S.Nathan: J.chem.Soc.(London) 1935, 1844
- (93) H.A.Staab: Einführung in die theoretische organische Chemie, 4.Aufl., S.594, Verlag Chemie 1964
- (94) W.M.Schubert, J.Robins, L.J.Haun: J.Amer.chem.Soc. 79, 910 (1957)
- (95) H.Hartmann, M.B.Svendsen: Z.physik.Chem. N.F. 11, 16 (1957)
- (96) L.E.Sutton: Tetrahedron 5, 118 (1959)
- (97) M.J.Dewar, H.N.Schmeising: Tetrahedron 5, 166 (1959)
- (98) E.Berliner: Tetrahedron 5, 202 (1959)
- (99) R.S.Mulliken: Tetrahedron 5, 253 (1959)
- (100) H.A.Staab: Einführung in die theoretische organische Chemie, 4.Aufl., S. 597, Verlag Chemie 1964

- (101) C.W.N.Cumper, A.Singleton: J.chem.Soc.(London) 1967 B, 1096
- (102) R.K.Gould, W.C.Vosburgh: J.Amer.chem.Soc. 64, 1630 (1942)
- (103) J.A.Schugam: J.Physik.Chem. (russ.) 28, 643 (1954)
- (104) H.A.Staab: Einführung in die theoretische organische Chemie, 4.Aufl., S.342, Verlag Chemie 1964
- (105) E.Lippertz: Z.Elektrochem. 61, 962 (1957)
- (106) E.Knappe: Private Mitteilung
- (107) B.B.Ray, S.Sen: J.Ind.chem.Soc. 25, 473 (1948)
- (108) Die magnetischen Messungen wurden von Herrn Privatdozent Dr.H.J. Seifert aus Gießen ausgeführt.
- (109) H.M.Irving, M.G.Miles, L.D.Pettit: Anal.chim.Acta 38, 475 (1967)
- (110) L.G.v.Uitert, C.G.Haas: J.Amer.chem.Soc. 75, 451 (1953)
- (111) W.Simon, C.Tomlinson: Chimia 14, 301 (1960)

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor
Dr. Hermann S p e c k e r , möchte ich an
dieser Stelle für wertvolle Diskussionen
und die großzügige Unterstützung bei der
Ausführung dieser Arbeit herzlich danken.

Dem Leiter des Instituts für Spektrochemie
und angewandte Spektroskopie, Herrn Professor
Dr. Heinrich K a i s e r , bin ich für die
Erlaubnis, die Einrichtungen des Instituts
zu benutzen, zu Dank verpflichtet.

Lebenslauf

Am 25. Januar 1941 wurde ich als drittes Kind des jetzigen Oberverwaltungsrates Hermann Stöckelmann und seiner Ehefrau Luise geb. Nürnberg in Münster geboren.

Nach den vier Grundschuljahren von 1947 bis 1951 besuchte ich das Städtische Ratsgymnasium von Münster. Ich wählte den naturwissenschaftlichen Zweig der Schule und erhielt im März 1961 das Zeugnis der Reife. Im Sommersemester 1961 begann ich an der Universität in Münster das Studium der Chemie und bestand am 30. Juni 1964 die Diplom-Vorprüfung. Im folgenden Wintersemester schrieb ich mich an der Technischen Hochschule in Hannover ein. Dort fertigte ich nach der mündlichen Prüfung im April 1966 unter der Leitung von Herrn Professor Dr. G. Schiemann im Institut für Technische Chemie eine Diplomarbeit über die "Einwirkung von Chlortrifluorid auf Vinylfluorid" an. Ich erhielt am 30. August 1966 den akademischen Grad des Diplomchemikers.

Seit dem 1. August 1966 arbeite ich im Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie in Dortmund unter der Leitung von Herrn Professor Dr. H. Specker an der vorliegenden Arbeit. Am 1. September 1966 wurde ich Wissenschaftlicher Assistent (m.d.V.b.) der Ruhruniversität Bochum.

Ich bin seit dem 13. Mai 1966 mit Elke Stöckelmann geb. Knappe verheiratet.

